Präparative und mechanistische Untersuchungen an monomeren und dimeren Komplexen des Molybdän(III), (V) und (VI)

Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der
Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Manfred Hahn

1983

UNIV.
LIBRARY
IOWA

Präparative und mechanistische Untersuchungen an monomeren und dimeren Komplexen des Molybdän(III), (V) und (VI)

Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der
Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Manfred Hahn

1983

Tag der mündlichen Prüfung : 14. Dezember 1983

Referent : Prof. Dr. K. Wieghardt

Korreferent : Prof. Dr. mult. A. Haas

Diese Arbeit wurde in der Zeit von April 1981 bis Dezember 1983 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Wieghardt am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum angefertigt .

Ich danke meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. Wieghardt, herzlich für sein reges Interesse und die zahlreichen Anregungen während der Durchführung dieser Arbeit .

Ich danke allen Mitgliedern des Lehrstuhls für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum, die durch ihre freundliche und hilfsbereite Haltung die Anfertigung dieser Arbeit ermöglicht haben .

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Weiss für seine Unterstützung dieser Arbeit .

Für meine Mutter

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Hydroxylamido(1-)-Komplexe des Molybdän(VI)	6
2.1	Molybdän(VI)-Komplexe mit terminalen Sulfido-Liganden	6
2.2	Molybdän(VI)-Komplexe mit terminalen Selenido-Liganden	14
2.3	^{95}Mo-NMR-spektroskopische Untersuchungen	17
3.	Komplexe des Molybdän(VI) mit Liganden, die durch Reaktion eines Elektrophils mit N-Methylhydroxylamin gebildet werden	20
3.1	Komplexe des Molybdän(VI) mit N-Alkyl-N'-methyl-N'-hydroxy-harnstoff(1-)-Liganden	23
3.2	Die Bildung des Liganden N-tert.Butyl-N'-methyl-N'-hydroxy-harnstoff(1-)	25
4.	Komplexe des Molybdän(III,V) mit dem Liganden 1.4.7-Triazacyclononan	28
4.1	Komplexe des Molybdän(III)	28
4.1.1	Die Hydrolyse von Trichloro-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III) in Gegenwart von Carbonat und Acetat	29
4.1.2	Die Zerstörung der Carbonatbrücke in Di-μ-hydroxo-μ-carbonato-bis(1.4.7-Triaza-cyclononan-molybdän(III))diiodid durch Säuren	32

4.1.3	Die Substitution der terminalen Wasserliganden in Di-μ-hydroxo-bis(aqua-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))tetraiodid	39
4.2	Komplexe des Molybdän(V)	42
4.2.1	Molybdän(V)-Zweikernkomplexe	42
4.2.2	Molybdän(V)-Einkernkomplexe	49
4.3	Die Mo≡Mo Dreifachbindung in zweikernigen Molybdän(III)-Komplexen	50
5.	Mechanistische Untersuchungen mit Molybdän-1.4.7-Triazacyclononan-Komplexen	56
5.1	Die Substitutionsreaktion von Di-μ-hydroxo-bis(aqua-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))tetraiodid mit Chlorid	58
5.2	Die Oxidation von Di-μ-hydroxo-bis-(aqua-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))-tetraiodid durch Perchlorat	65
5.3	Die trans-cis-Isomerisierung von Di-μ-oxo-bis(oxo-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(V))-diiodid	74
6.	Experimenteller Teil	89
6.1	Darstellung der Molybdänkomplexe	89
6.2	Durchführung und Auswertung der reaktionskinetischen Messungen	99
6.2.1	Apparatur	99
6.2.2	Auswertung	100
6.2.3	Meßergebnisse	102

6.3	Durchführung der magnetischen Messungen	107
6.4	Analysen	109
6.4.1	Bestimmung von Molybdän	109
6.4.2	Bestimmung von C, H, N, S, Se	110
6.4.3	Bestimmung von Cl, Br, I	110
6.4.4	Die Redoxtitration von Di-μ-oxo-trans-dioxo-bis(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(V))dichlorid mit Cer(IV)sulfat	111
6.4.5	Analysenergebnisse	112
6.5	Spektroskopischer Teil	117
6.5.1	Infrarot-Spektren	117
6.5.2	Elektronenanregungs-Spektren	131
7.	Zusammenfassung	137
8.	Literaturverzeichnis	143

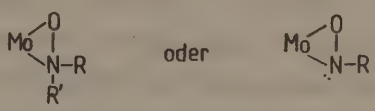
Abkürzungen

A	Absorption
Å	Ångström (1 Å = 10^{-10} m)
BM	Bohr'sches Magneton
tBu	tertiär-Butyl
c	Konzentration
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E^o	Standard-Redoxpotential
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
Et	Ethyl
ΔG^o	Änderung der Gibbs-Energie
h	Planck'sches Wirkungsquantum
ΔH^o	Änderung der (thermodynamischen) Enthalpie
$\Delta H^{\neq}$	Standard-Aktivierungsenthalpie
I	Ionenstärke
K	Kelvin
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung
K_B	Boltzmann-Konstante
K_{eq}	thermodynamische Gleichgewichtskonstante
k_{obs}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung
M	molar (mol/l)
N	normal (val/l)

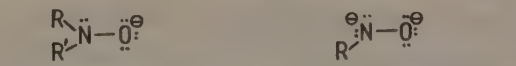
([9]aneN$_3$)	1.4.7-Triazacyclononan
Ph	Phenyl
ppm	parts per million (10^{-6})
iPr	iso-Propyl
r	Reaktionsgeschwindigkeit
s	Sekunde
ΔS^o	Änderung der (thermodynamischen) Entropie
$\Delta S^{\neq}$	Standard-Aktivierungsentropie
vs	aufgetragen gegen
δ	chemische Verschiebung
ϵ	molarer Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment
ν	Wellenzahl
χ	magnetische Suszeptibilität

1. Einleitung

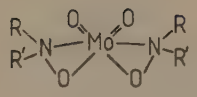
Die Koordinationschemie des Molybdäns ist in den letzten Jahren eingehend untersucht worden . Durch Umsetzung von Molybdat mit Hydroxylamin und N-substituiertem Hydroxylamin entstehen η_2- oder side-on - koordinierte Hydroxylamido-Komplexe des Molybdäns[1-4] mit dem Strukturelement



Dabei kann der Ligand formal als Hydroxylamido(1-)- oder Hydroxylamido(2-)-Ion auftreten .



Molybdän(VI) wird durch Hydroxylamin reduziert[3-5] . N-substituierte Hydroxylamine sind jedoch schwächere Reduktionsmittel und können unter Erhalt der Oxidationsstufe +6 an das Molybdänzentrum koordiniert werden . Zahlreiche Bis-hydroxylamido(1-)-dioxo-molybdän(VI)-Komplexe sind bekannt[2-5] .



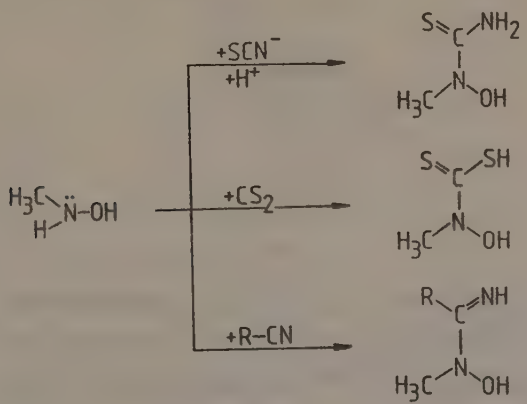
R=R'=CH_3,Et,CH_2Ph
R=H,R'=CH_3,Ph
R,R'=C_5H_{10}

In Komplexen dieses Typs können die terminalen Oxo-Liganden mit Schwefelwasserstoff sukzessive gegen Schwefel ausgetauscht werden[6] . Mit der Entdeckung dieser Reaktion, die bei milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur) und unter Erhalt der stickstoff-koordinierten Liganden abläuft, war ein biochemisch interessantes Modellsystem gefunden worden .

Bekanntlich ist Molybdän ein Bestandteil zahlreicher Enzyme . In Enzymen ist Molybdän meist an Oxo- oder Sulfido-Liganden gebunden[7] . Alle molybdänhaltigen Enzyme enthalten den Molybdän-Cofaktor . Es wird angenommen, daß im Cofaktor das Molybdänzentrum an zwei Schwefelatome koordiniert ist[8,9] . Die Substitution von Sauerstoff gegen Schwefel ist besonders interessant als Modell für die Xanthin-Oxidase . Wahrscheinlich enthält das Molybdänzentrum in der aktiven Form dieses Enzyms die Struktureinheit $MoOS^{2+}$; in seiner inaktiven Form ist ein MoO_2^{2+}-Baustein postuliert worden[10] .

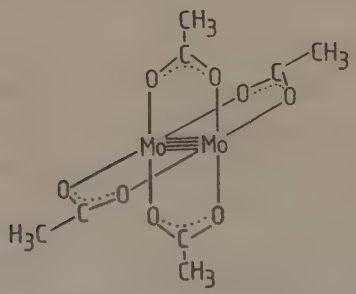
Wegen ihrer Bedeutung als Modellreaktion für biochemische Prozesse ist die Substitution von Schwefel an Bis-hydroxylamido(1-)-dioxo-molybdän(VI)-Komplexe genauer untersucht worden . Interessant war auch die Frage, ob die Substitution von Selen an Komplexe dieses Typs möglich ist .

Monoalkylhydroxylamine können durch nucleophilen Angriff auf elektronenarme Kohlenstoffatome neue Liganden bilden . W.Holzbach hat durch Reaktion von N-Methylhydroxylamin mit Thiocyanat[2], Schwefelkohlenstoff[11] und Alkylnitrilen[12] solche Liganden in situ dargestellt und an Molybdänzentren koordiniert .



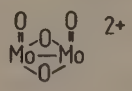
Es ist versucht worden, Komplexe mit weiteren Liganden dieses Typs darzustellen . Außerdem sollte die Frage geklärt werden, ob das N-Methylhydroxylamin während der Bildung der Liganden an das Molybdänzentrum koordiniert ist . Diesem Themenkreis ist der zweite Teil dieser Arbeit gewidmet .

Eine große Anzahl dimerer und trimerer Molybdänkomplexe mit Molybdän-Molybdän Mehrfachbindungen ist mittlerweile publiziert worden . Für die Mo≡Mo Vierfachbindung ist Tetra-μ-acetato-di-molybdän(II) das bekannteste Beispiel[13] .



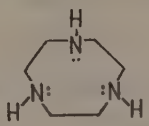
Neben Verbindungen des Typs $Mo_2^{+2}(O_2CR)_4$ sind die Octahalogenidodimolybdän-Anionen $[Mo_2^{+2}X_8]^{4-}$ (X=Halogen), unter ihnen $[Mo_2^{+2}Cl_8]^{4-}$ [14], bedeutende Komplexe mit Mo≡Mo Vierfachbindungen . Mo≡Mo Dreifachbindungen sind beispielsweise durch die Verbindungsklassen

$Mo_2(NR_2)_6$ [15-18] und $Mo_2(OR)_6$ [18-20] bekannt geworden. Ein Komplex mit einer Mo=Mo Doppelbindung ist $Mo_2(OiPr)_8$ [21,22]. F.A.Cotton und R.A.Walton haben kürzlich einen Überblick über Komplexe mit Molybdän-Molybdän Mehrfachbindungen gegeben[23]. Mo-Mo Einfachbindungen sind für dimere Molybdän(V)-Komplexe mit der Struktureinheit



erkannt worden[24,25].

Dem dritten Teil dieser Arbeit lag die Aufgabe zugrunde, mehrkernige Molybdänkomplexe niederer Oxidationsstufen mit dem Liganden 1.4.7-Triazacyclononan

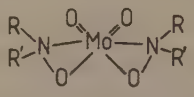


darzustellen und im Hinblick auf mögliche Molybdän-Molybdän Wechselwirkungen zu untersuchen. Über die Chemie dimerer Molybdän(III)- und -(V)-Komplexe mit 1.4.7-Triazacyclononan wird in dieser Arbeit berichtet. Neben präparativen Untersuchungen sind reaktionskinetische Messungen zum Beispiel für die Oxidation des Molybdän(III) zu Molybdän(V) durchgeführt worden.

2. Hydroxylamido(1-)-Komplexe des Molybdän(VI)

2.1 Molybdän(VI)-Komplexe mit terminalen Sulfido-Liganden

Ausgehend von Dioxo-bis-(hydroxylamido(1-))-molybdän(VI)-Komplexen[2-4]

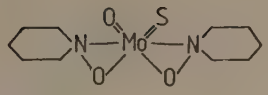


gelingt in aprotischen Lösungsmitteln ($CHCl_3$, Benzol, Toluol) der Austausch eines oder beider Oxoliganden der MoO_2^{2+}-Einheit gegen Schwefel mit Schwefelwasserstoff[5,6,26].

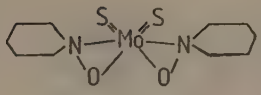
$$MoO_2(ONRR')_2 \xrightarrow[-H_2O]{+H_2S} MoOS(ONRR')_2 \xrightarrow[-H_2O]{+H_2S} MoS_2(ONRR')_2$$

W.Holzbach hat die Oxo-Sulfido- und Disulfido-Komplexe mit den Liganden N,N-Diethylhydroxylamido(1-) und N,N-Dibenzylhydroxylamido(1-) beschrieben[5,6] ($MoOS(ONEt_2)_2$, $MoS_2(ONEt_2)_2$, $MoOS(ON(CH_2Ph)_2)_2$, $MoS_2(ON(CH_2Ph)_2)_2$).

In dieser Arbeit konnten Oxo-Sulfido- und Disulfido-bis(piperidin-N-oxid(1-))-molybdän(VI) durch Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von $MoO_2(ONC_5H_{10})_2$ in Toluol hergestellt werden.



①



②

Bei der Reaktion erhält man ein Produktgemisch aus $MoO_2(ONC_5H_{10})_2$, ① und ②, das säulenchromatographisch getrennt werden kann. Dabei muß rasch gearbeitet werden, denn ① und ② zersetzen sich auf den Trägermaterialien der Säulen (silanisiertes Kieselgel 60 und Aluminiumoxid). Dasselbe Produktgemisch entsteht bei der Verwendung von B_2S_3 in $CHCl_3$ anstelle von H_2S. Halbstöchiometrischer Zusatz von B_2S_3 führt in $CHCl_3$ nicht zu einer Erhöhung des Anteils von ① am Rohprodukt.

A.G. Wedd et al.[27] haben kürzlich die Reaktion von $MoO_2(ONEt_2)_2$ mit H_2S zu $MoOS(ONEt_2)_2$ und $MoS_2(ONEt_2)_2$ mit Hilfe der ^{95}Mo-NMR-Spektroskopie verfolgt und die in dieser Arbeit optimierten Reaktionsbedingungen bestätigt (vgl. Kap. 6.1).

Es gelang, von $MoO_2(ONC_5H_{10})_2$ und ② Einkristalle herzustellen. Die Röntgenstrukturanalysen hat J.Weiss in Heidelberg durchgeführt[26] (vgl. Abb. 2-1 und Abb. 2-2).

$MoO_2(ONC_5H_{10})_2$

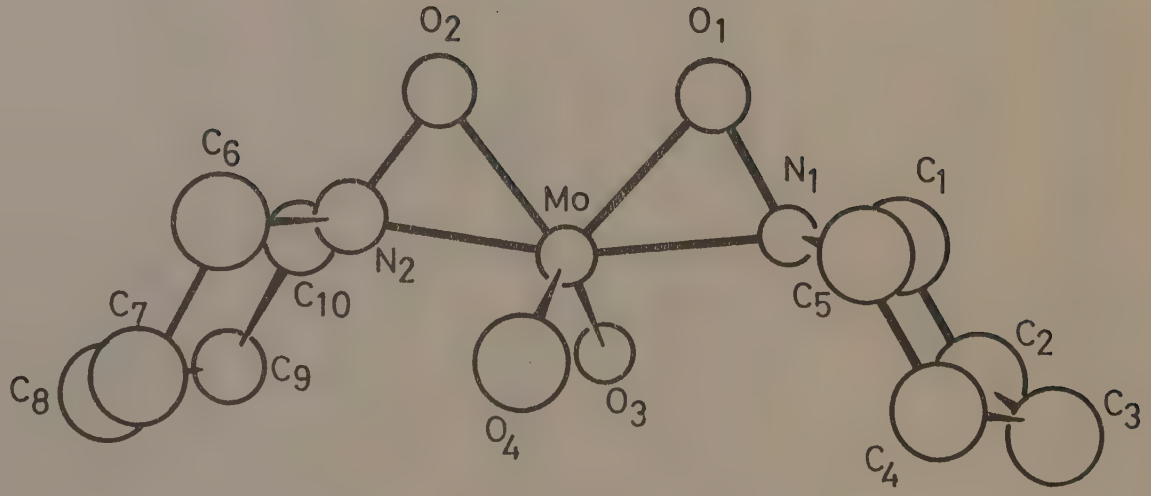
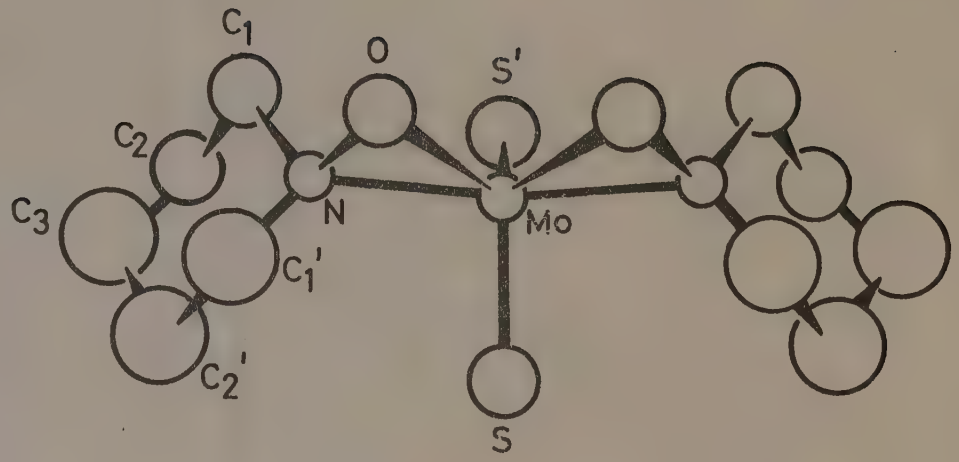


Abb. 2-1

② $[MoS_2(ONC_5H_{10})_2]$

Abb. 2-2



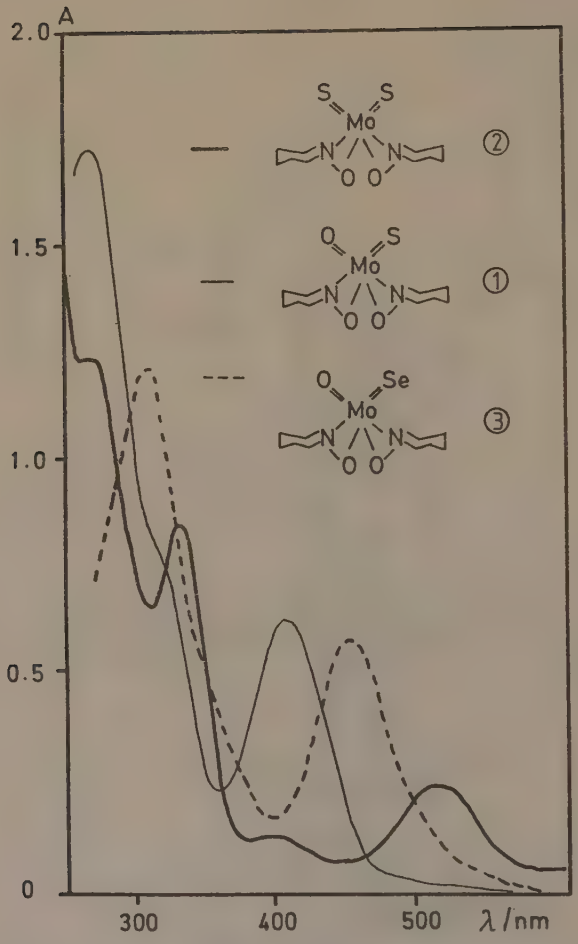
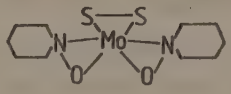


Abb. 2-3 : UV - Spektren von ① , ② und ③

In beiden Molekülen sind die Molybdänzentren verzerrt oktaedrisch von zwei terminalen cis-ständigen Oxo- bzw. Sulfidoliganden und zwei side-on koordinierten Piperidin-N-oxid(1-)-liganden umgeben .

Dadurch wird bestätigt, daß (2) als cis-Disulfido-bis(piperidin-N-oxid(1-))-molybdän(VI) korrekt beschrieben ist . Insbesondere eine langwellige Absorptionsbande bei λ=512 nm (vgl. Abb. 2-3) hatte daran zweifeln lassen . MoS_4^{2-} hat das langwelligste Absorptionsmaximum bei λ=467 nm, $MoO_2S_2^{2-}$ bei λ=394 nm [28] . Denkbar wäre auch eine Struktur mit einem η_2-koordinierten S_2^{2-}-Liganden gewesen .



Gegen diese Struktur spricht jedoch die im Infrarotspektrum sichtbare Absorptionsbande bei ν=515 cm^{-1}, die der Mo-S Valenzschwingung zugeordnet werden kann (vgl. Kap. 6.5.1) . Die Röntgenstrukturanalyse bestimmt den Abstand der beiden Schwefelatome mit 3.62 Å , in Gruppen beträgt er etwa 2.05 Å [29] .
Der Molybdän-Schwefel-Abstand von 2.145 Å bestätigt die Doppelbindung .

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von (1) zeigt, daß sich die dem Stickstoffatom des Piperidin-N-oxids benachbarten Methylenprotonen in verschiedenen chemischen Umgebungen

	$\delta(CH_2-CH_2)$	$\delta(N-CH_2)$
$MoO_2(ONC_5H_{10})_2$	1.85 ppm (m,12H)	3.21 ppm (m,8H)
$MoOS(ONC_5H_{10})_2$ (1)	1.78 ppm (m,12H)	3.07 ppm (m,4H) 3.27 ppm (m,4H)
$MoS_2(ONC_5H_{10})_2$ (2)	1.83 ppm (m,12H)	3.31 ppm (m,8H)

Tab.2-1 : ^{1}H-NMR-Daten von (1) und (2) (m=Multiplett)

befinden . Durch die side-on Koordination der Piperidin-N-oxid-Liganden am Molybdänzentrum wird sowohl die einfache Stickstoffinversion als auch die freie Drehbarkeit um die N-O Bindung verhindert . Die dem Stickstoffatom benachbarten Methylenprotonen sind infolgedessen diastereotop [5,6] . Diese diastereotopen Methylenprotonen sind in der räumlichen Nachbarschaft des Schwefelliganden stärker entschirmt als am Oxoliganden .

Vor kurzem haben unabhängig von dieser Arbeit C.D.Garner et al. durch Umsetzung von $MoO_2(ONC_5H_{10})_2$ mit B_2S_3 in CH_2Cl_2 (1) und (2) dargestellt[30] . Sie berichten, daß der Anteil von (1) am Produktgemisch durch stöchiometrischen Umsatz von $MoO_2(ONC_5H_{10})_2$ mit B_2S_3 in CH_2Cl_2 zu erhöhen sei .

Garner et al. haben auch eine Röntgenstrukturanalyse von (1) durchgeführt . Die Röntgenstrukturanalyse von $MoS_2(ONEt_2)_2$ wurde inzwischen von A.G.Wedd et al. veröffentlicht[31] . Beide Moleküle sind analog zu $MoO_2(ONC_5H_{10})_2$ und (2) gebaut ; die Piperidin-

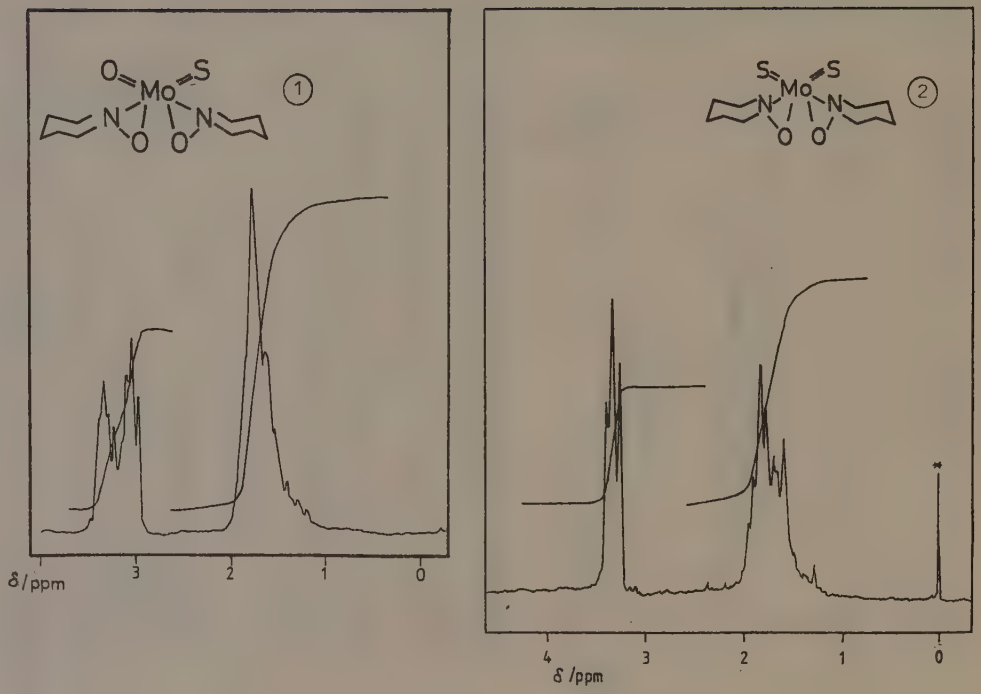
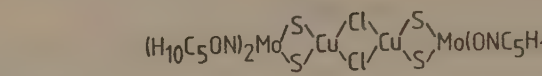


Abb. 2-4 : ^{1}H-NMR-Spektren von ① und ②

ringe haben in (1) und $MoS_2(ONEt_2)_2$ die Sesselkonformation inne .

Darüber hinaus gelang C.D.Garner et al. die Darstellung von



einem Molybdän-Kupfer-Mehrkernkomplex , der (2) als Baustein enthält[32] .

2.2 Molybdän(VI)-Komplexe mit terminalen Selenido-Liganden

Unter einer Stickstoff-Schutzatmosphäre kann durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine Lösung von $MoO_2(ONC_5H_{10})_2$ bzw. $MoO_2(ONEt_2)_2$ in Toluol

$MoOSe(ONC_5H_{10})_2$ (3)

bzw. $MoOSe(ONEt_2)_2$ (4)

dargestellt werden . Bei der Reaktion entsteht ein Gemisch aus dem entsprechenden Dioxo- und dem Oxo-Selenido-Komplex, das durch präparative Säulenchromatographie getrennt werden kann . Den besten Beweis für das Vorliegen von Oxo-Selenido-Verbindungen liefert die Protonenkernresonanzspektroskopie . Die dem Stickstoffatom des Piperidin-N-oxids bzw. N,N-Diethylhydroxyl-

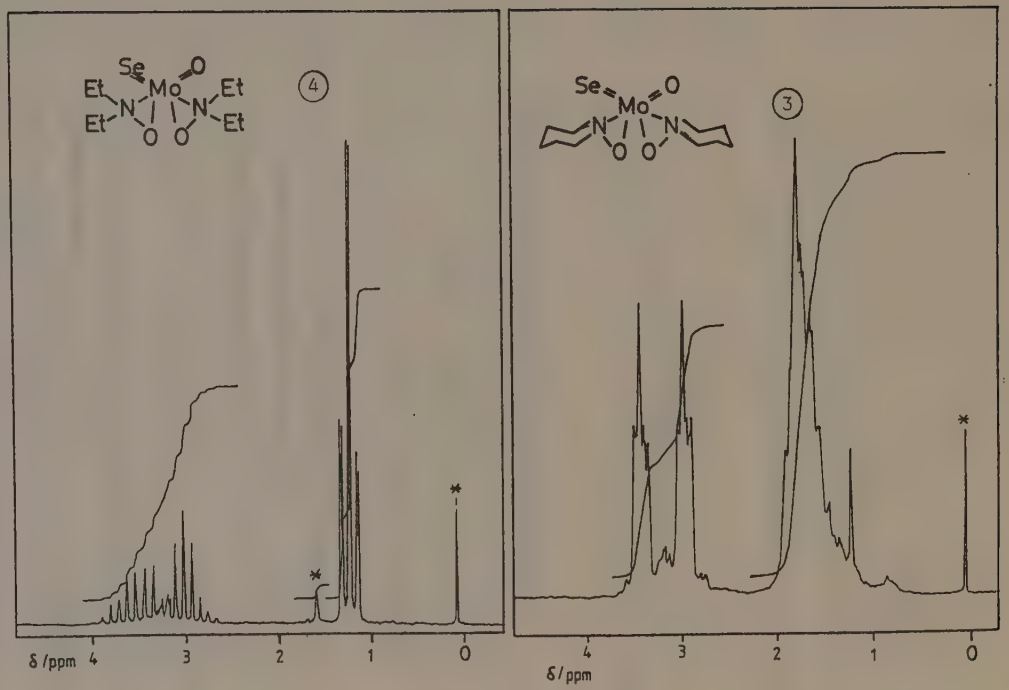


Abb. 2-5 : ^{1}H-NMR-Spektren von ③ und ④

amido(1-)-Liganden benachbarten Methylenprotonen sind in chemisch verschiedener Umgebung (vgl. Kap. 2.1) . Aufgrund ihrer räumlichen Nähe zum terminalen Selenido- oder Oxo-Liganden sind sie stärker oder weniger stark entschirmt . Das Selen entschirmt die Protonen stärker als der Schwefel .

	$\delta(CH_2\text{-}CH_2)$ $\delta(CH_3)$	$\delta(N\text{-}CH_2)$
$MoOSe(ONC_5H_{10})_2$ (3)	1.78 ppm (m,12H)	3.02 ppm (m,4H)
		3.47 ppm (m,4H)
$MoOSe(ONEt_2)_2$ (4)	1.22 ppm (t,6H)	3.03 ppm (m,4H)
	1.26 ppm (t,6H)	3.53 ppm (m,4H)

Tab. 2-2 : ^{1}H-NMR-Daten von (3) und (4)
(m=Multiplett, t=Triplett)

Besonders eindrucksvoll tritt dieser Effekt am ^{1}H-NMR-Spektrum von (4) auf . Die diastereotopen Methylenprotonen sind hier um 0.5 ppm unterschiedlich verschoben, auch bei den Methylprotonen ist noch ein Unterschied sichtbar (vgl. Abb. 2-5) .

Es ist nicht gelungen, $MoOSe(ONHCH_3)_2$ und $MoOSe(ON(CH_2Ph)_2)_2$ in Substanz darzustellen . Die Reaktionszeit für die Synthese von (3) und (4) beträgt jeweils vier Stunden (vgl. Kap. 6.1) . $MoO_2(ON(CH_2Ph)_2)_2$ hatte nach sechs Stunden noch nicht hinreichend mit H_2Se reagiert . Demgegenüber ist die Reaktion

$$MoO_2(ONHCH_3)_2 + H_2Se \rightarrow MoOSe(ONHCH_3)_2 + H_2O$$

bereits nach 45 Minuten anscheinend beendet (Schwarzfärbung der Lösung nach 20-30 min ; vgl. Kap. 6.1) ; das Produkt zersetzt sich jedoch durch Spuren Sauerstoff und/oder Feuchtigkeit sehr schnell, wobei neben $MoO_2(ONHCH_3)_2$ metallisches Selen entsteht .

Bereits bei der Umsetzung von Komplexen des Typs $MoO_2(ONRR')_2$ mit H_2S hat W.Holzbach festgestellt, daß die Reaktivität der Ausgangsstoffe mit zunehmender Größe oder Sperrigkeit der N,N-substituierten Hydroxylaminliganden abnimmt[5] .

2.3 ^{95}Mo-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die hier dargestellten und andere Hydroxlamido(1-)-Komplexe des Molybdän(VI) sind von J.Enemark in Tucson ^{95}Mo-NMR-spektroskopisch untersucht worden[33] . Bei den ^{95}Mo-NMR-Untersuchungen ist festgestellt worden, daß der Austausch der terminalen Oxoliganden gegen Schwefel und Selen eine Entschirmung des Molybdänkerns bewirkt . Diese Entschirmung nimmt in der Reihenfolge $O < S < Se$ zu . Eine analoge Entschirmung ist für die dem Stickstoffatom der Liganden Piperidin-N-oxid(1-) und N,N-Diethylhydroxylamido(1-) benachbarten Methylenprotonen festgestellt worden (vgl. Kap. 2.1 und Kap. 2.2) . Die Entschirmung des Molybdänkerns geht mit einer Verengung der Linienbreite des ^{95}Mo-NMR-Signals einher .

	δ/ ppm	Linienbreite / Hz
$MoO_2(ONEt_2)_2$	-169	160
$MoOS(ONEt_2)_2$	+544	140
$MoOSe(ONEt_2)_2$ (4)	+865	120
$MoS_2(ONEt_2)_2$	+1234	100
$MoO_2(ONC_5H_{10})_2$	-184	160
$MoOS(ONC_5H_{10})_2$ (1)	+531	100
$MoOSe(ONC_5H_{10})_2$ (3)	+855	70
$MoS_2(ONC_5H_{10})_2$ (2)	+1219	70

Tab. 2-3 : ^{95}Mo-NMR-Messungen, gemessen gegen externen Standard von 2 M Na_2MoO_4 in H_2O

Diese Ergebnisse werden durch unabhängig durchgeführte Messungen von C.D.Garner et al.[30] und A.G.Wedd et al.[31] in wesentlichen Teilen bestätigt .

In Abbildung 2-6 werden diese ^{95}Mo-NMR-Ergebnisse mit bekannten Thio- und Selenomolybdationen verglichen .

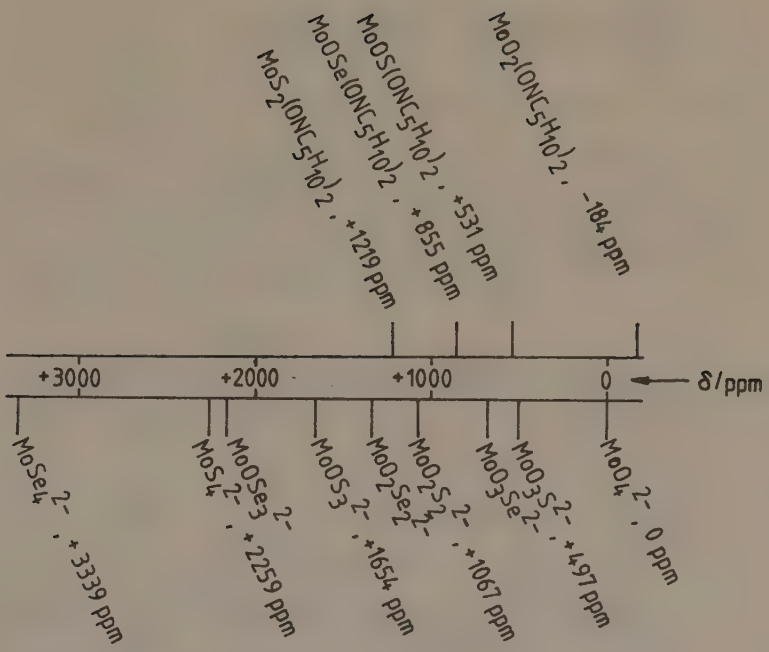
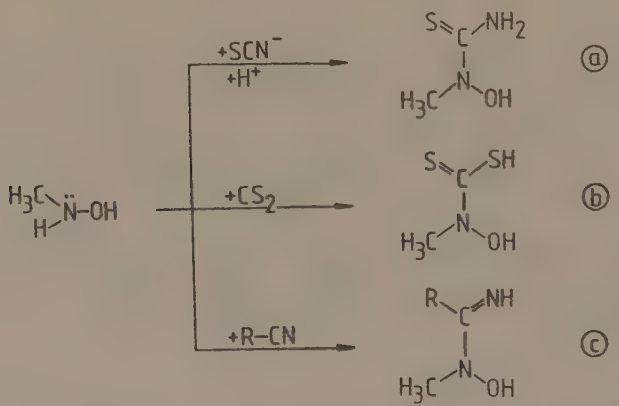


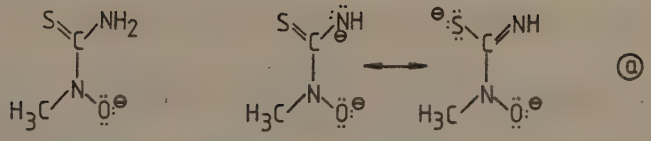
Abb. 2-6 : Vergleich der ^{95}Mo-NMR-Messungen mit Messungen an Thiomolybdationen[34] und Selenomolybdationen[35]

3. Komplexe des Molybdän(VI) mit Liganden, die durch die Reaktion eines Elektrophils mit N-Methylhydroxylamin gebildet werden

Wie schon erwähnt (vgl. Kap. 1) hat W.Holzbach gezeigt, daß durch nucleophilen Angriff des freien Elektronenpaars des Stickstoffatoms des N-Methylhydroxylamins auf ein elektrophiles Kohlenstoffatom neue Liganden gebildet werden können[5] . Als Elektrophile sind SCN^- [2], CS_2 [11] und R-CN [12] verwendet worden .

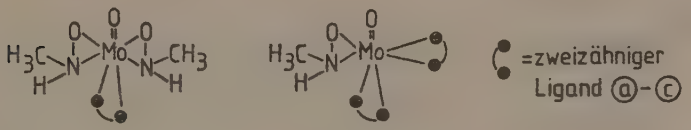


Es ist nicht geklärt worden, ob der nucleophile Angriff vom komplexgebundenen N-Methylhydroxylamin ausgeht oder der Ligand in Lösung gebildet wird[11] . Die Liganden ⓐ - ⓒ sind zweizähnig, ⓐ wird als Monoanion und als Dianion beobachtet .



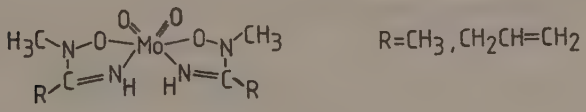
Monoanion Dianion ⓐ

In Abb. 3-1 ist die Koordination der Liganden ⓐ - ⓒ skizziert . Bis auf wenige Ausnahmen gehören die Komplexe mit den Liganden ⓐ - ⓒ entweder dem skizzierten Typ I oder dem Typ II an [11] .

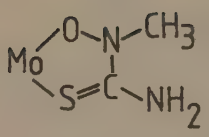


Typ I Typ II

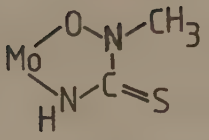
Bei der Umsetzung von Alkylnitrilen mit Dioxo-bis-(N-methylhydroxylamido(1-))-molybdän(VI), $MoO_2(ONHCH_3)_2$, und überschüssigem N-Methylhydroxylamin bilden sich jedoch Dioxokomplexe vom Typ III [12] .



Typ III

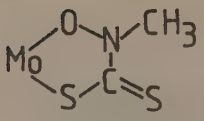


Monoanion

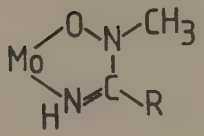


Dianion

ⓐ



ⓑ

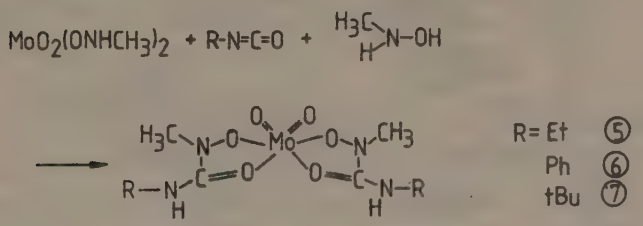


ⓒ

Abb. 3-1 : Skizze der Koordination der Liganden ⓐ - ⓒ an das Molybdänzentrum

3.1 Komplexe des Molybdän(VI) mit N-Alkyl-N'-methyl-N'-hydroxy-harnstoff(1-)-Liganden

Durch Reaktion von $MoO_2(ONHCH_3)_2$ mit Alkylisocyanaten entweder in aprotischen Lösungsmitteln ($CHCl_3$, Toluol) oder in Wasser mit Überschuß N-Methylhydroxylamin bilden sich Dioxo-bis(N-alkyl-N'-methyl-N'-hydroxy-harnstoff(1-))molybdän(VI)-Komplexe .



Es gelang, von ⑦ Einkristalle herzustellen . Die Röntgenstrukturanalyse ist von J.Weiss durchgeführt worden (s. Abb. 3-2) . Das Molybdänzentrum ist verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben, zwei davon sind terminale cis-ständige Oxoliganden und vier gehören zu den beiden N-tert.Butyl-N'-methyl-N'-hydroxy-harnstoff(1-)-Liganden .

Die Struktur ist dem beschriebenen Typ III zuzuordnen(vgl. Kap. 3), für den bisher nur η_2-(O,N)-koordinierte Liganden bekannt waren .

Die Verbindungen ⑤ - ⑦ sind durch Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie identifiziert worden . Alle Infrarotspektren werden in Kap. 6.5.1 diskutiert .

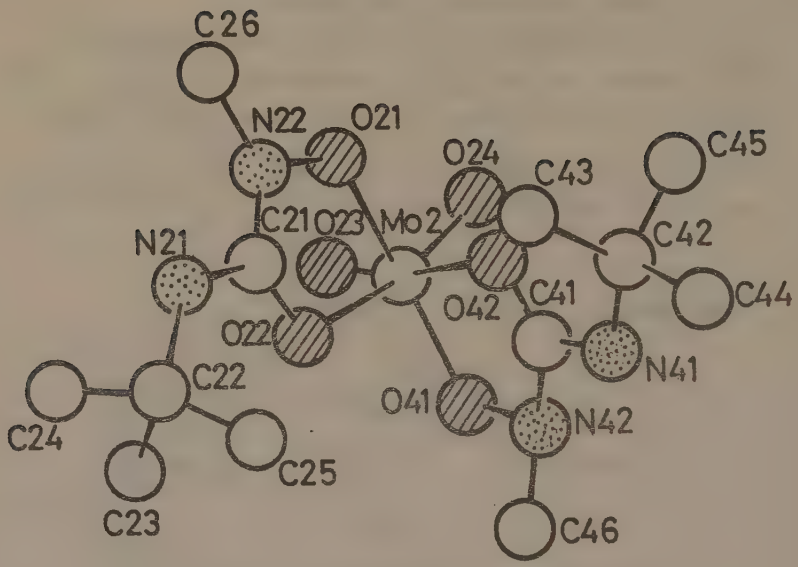
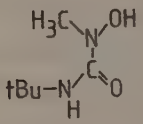


Abb. 3-2 : $MoO_2(ON(CH_3)C(NHtBu)O)_2$ (7)

3.2 Die Bildung des Liganden N-tert.Butyl-N'-methyl-N'-hydroxy-harnstoff(1-)

Die vorliegenden Liganden $HON(CH_3)C(NHR)O$ entstehen durch nucleophilen Angriff des N-Methylhydroxylamins auf Alkylisocyanat .

Die Darstellung von (7) ist sowohl aus $MoO_2(ONHCH_3)_2$ und tBuNCO in $CHCl_3$ als auch aus $MoO_2(ONHCH_3)_2$, tBuNCO und Überschuß H_3CNHOH in Wasser möglich (vgl. Kap. 6.1) . Durch ^1H-NMR-spektroskopische Messungen ist die Frage geklärt worden, ob bei der Reaktion in H_2O der Ligand



aus dem komplexgebundenen N-Methylhydroxylamin oder im Lösungsmittel durch überschüssiges H_3CNHOH entsteht .

Die Reaktion ist folgendermaßen untersucht worden :

(a) Durch Reduktion von CD_3NO mit Zinkpulver wurde

CD_3NHOH hergestellt [36] .

(b) MoO_4^{2-} und CD_3NHOH wurde zu $MoO_2(ONHCD_3)_2$ umgesetzt[3] .

(c) $MoO_2(ONHCD_3)_2$ ist vier Stunden bei Raumtemperatur mit überschüssigem $H_3CNHOH \cdot HCl$ in H_2O gerührt worden . Danach war mit ^1H-NMR-Spektroskopie kein Austausch der Methylprotonen meßbar ($\delta(CH_3)$=2.7 ppm[2]) .

(d) In H_2O wurden $MoO_2(ONHCD_3)_2$, tBuNCO und überschüssiges $H_3CNHOH \cdot HCl$ 30 min bei 80°C umgesetzt (vgl. Kap. 6.1) . Das Reaktionsprodukt wurde ^1H-NMR-spektroskopisch untersucht (vgl. Abb. 3-3) .

Die Methylprotonen der tert.Butylgruppen erscheinen im ^1H-NMR-Spektrum bei $\delta(tBu)$=1.35 ppm , die der Methylgruppen bei $\delta(CH_3)$=3.33 bzw. 3.44 ppm . Das Erscheinen zweier Singuletts für die Protonen der Methylgruppen ist durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen erklärbar, die einerseits intramolekular in (7) und andererseits zum Lösungsmittel, heptadeuteriertem Dimethylformamid, entstehen können . Auch für die Methylprotonen der tert.Butylgruppen treten zwei Singuletts auf, deren chemische Verschiebung allerdings nur etwa 0.05 ppm unterschiedlich ist . Das Integrationsverhältnis der Signale beträgt

$$I_{tBu} : I_{CH_3} = 9 : 3.2 \quad .$$

Erwartet worden ist ein Verhältnis von 9 : 3 .

Aus dieser Messung geht eindeutig hervor, daß der Ligand N-tert.Butyl-N'-methyl-N'-hydroxy-harnstoff(1-) quantitativ in Lösung gebildet wird .

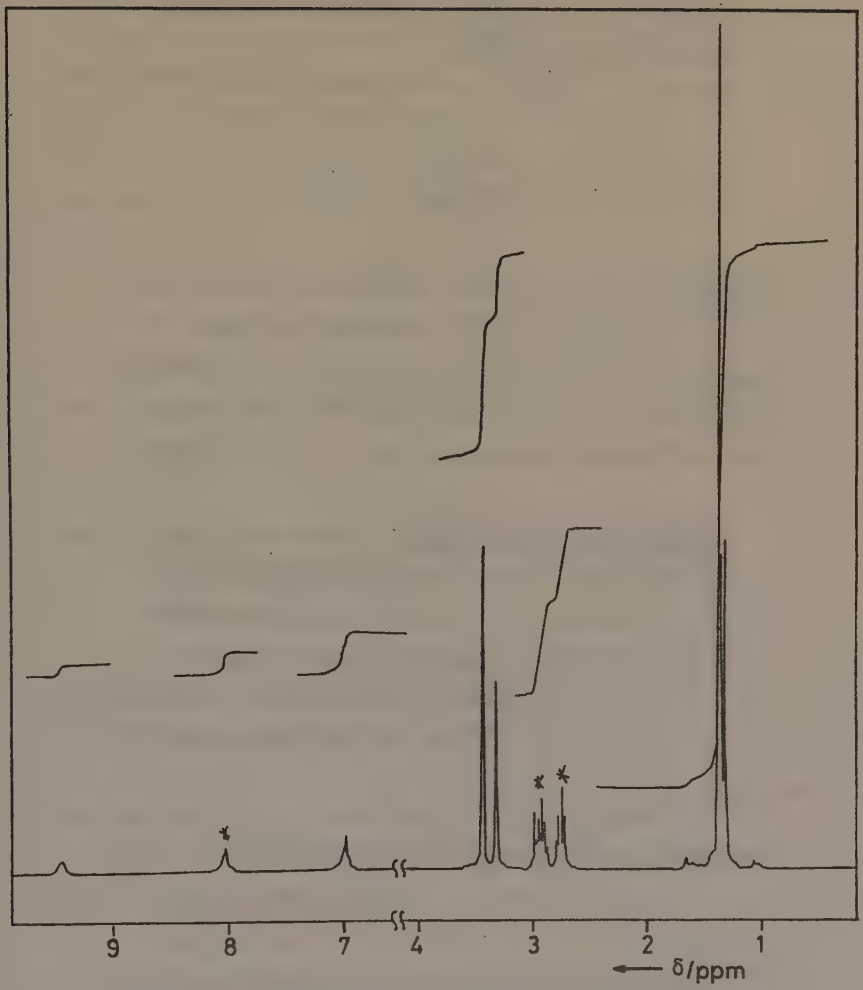
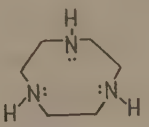


Abb. 3-3 : ^{1}H-NMR-Spektrum von (7) (in DMF-d_7), aufgenommen nach dem Deuterierungsexperiment ; die mit * gekennzeichneten Signale stammen vom Lösungsmittel

4. Komplexe des Molybdän(III,V) mit dem Liganden 1.4.7-Triazacyclononan

Der Ligand 1.4.7-Triazacyclononan ([9]aneN$_3$)



ist erstmals von H.Koyama und T.Yashino beschrieben worden[37] . Seine Koordination an Molybdän ist zuerst W.Schmidt gelungen[38], der den zweikernigen Molybdän(V)-Komplex Di-μ-oxo-cis-dioxo-bis(1.4.7-Triazacyclononanmolybdän(V))dibromid dargestellt hat (vgl. Kap. 4.2.1) .

4.1 Komplexe des Molybdän(III)

Bei der Umsetzung von $(NH_4)_2[^{+3}MoCl_5H_2O]$[39] mit 1.4.7-Triazacyclononan in trockenem Dimethylformamid entsteht bei 60°C ein luftempfindlicher gelbgrüner Feststoff, der in herkömmlichen Lösungsmitteln unlöslich ist . Die Elementaranalyse führt zu der Summenformel $MoC_6H_{15}N_3Cl_3$.

$$(NH_4)_2[MoCl_5H_2O] + ([9]aneN_3) \longrightarrow MoCl_3([9]aneN_3) \quad (8)$$
$$+ 2\,NH_4Cl + H_2O$$

Die Formulierung als einkerniger Molybdän(III)-Komplex (8) wird durch eine magnetische Messung bestätigt . Die Substanz ist paramagnetisch und besitzt ein

magnetisches Moment μ_{eff} von 3.33 Bohr'schen Magnetonen (BM). Man erwartet für Molybdän(III) ein magnetisches Moment von etwa 3.69 BM [40], jedoch für Molybdän(IV) eines von ca. 2.82 BM [41]. Unter Erhalt der Oxidationsstufe +3 können ausgehend von (8) zweikernige Molybdänkomplexe dargestellt werden (vgl. Kap. 4.1.1-4.1.3).

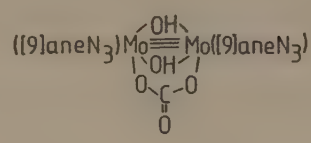
Komplexverbindungen des Typs $Mo^{+3}X_3L$ (X=Halogen ; L=N-koordinierter dreizähniger Ligand) sind seit einiger Zeit bekannt[42,43], ein Beispiel für diesen Verbindungstyp ist Trichloro-(tris-3.5-Dimethylpyrazolyl-borato)-molybdän(III) [43].

4.1.1 Die Hydrolyse von Trichloro-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III) in Gegenwart von Carbonat und Acetat

Es sind zahlreiche Chrom(III)-Komplexe mit dem Liganden 1.4.7-Triazacyclononan bekannt, die als über Hydroxo- und Carbonatbrücken verknüpfte Dimere und Trimere in wäßriger Lösung beständig sind [44,45]. Aus diesem Anlaß ist die Hydrolyse von (8) mit dem Ziel der Darstellung mehrkerniger in wäßriger Lösung beständiger Komplexe des Molybdän(III) versucht worden.

Erhitzt man eine Suspension von (8) in carbonat- oder hydrogencarbonathaltigem Wasser bis auf 80°C, so entsteht eine klare grüne Lösung, aus der das Kation (9) als Iodid, Bromid, Tetrafluorborat oder Perchlorat

ausgefällt werden kann . (Vorsicht ! Das Perchloratsalz ist extrem explosiv !)

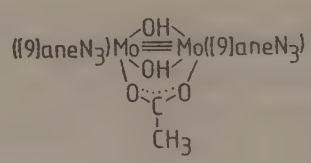


⑨

⑨ ist diamagnetisch .

Sämtliche Molybdän-1.4.7-Triazacyclononan-Komplexe sind durch Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie identifiziert worden . Alle Infrarotspektren werden in Kapitel 6.5.1 diskutiert .

Führt man die Hydrolyse von ⑧ in Gegenwart von Acetat durch, so entsteht analog das ebenfalls diamagnetische Kation ⑩ .



⑩

Von ⑩ I_3 sind Einkristalle hergestellt worden . Die von J.Weiss durchgeführte Röntgenstrukturanalyse[46] bestätigt die Struktur des Kations . Die Molybdänatome sind verzerrt oktaedrisch umgeben ; offensichtlich besteht zwischen beiden Metallzentren eine Wechselwirkung (vgl. Abb. 4-1) . Die Molybdänatome befinden sich nicht in den Mitten der Oktaeder . Sie sind aufeinander

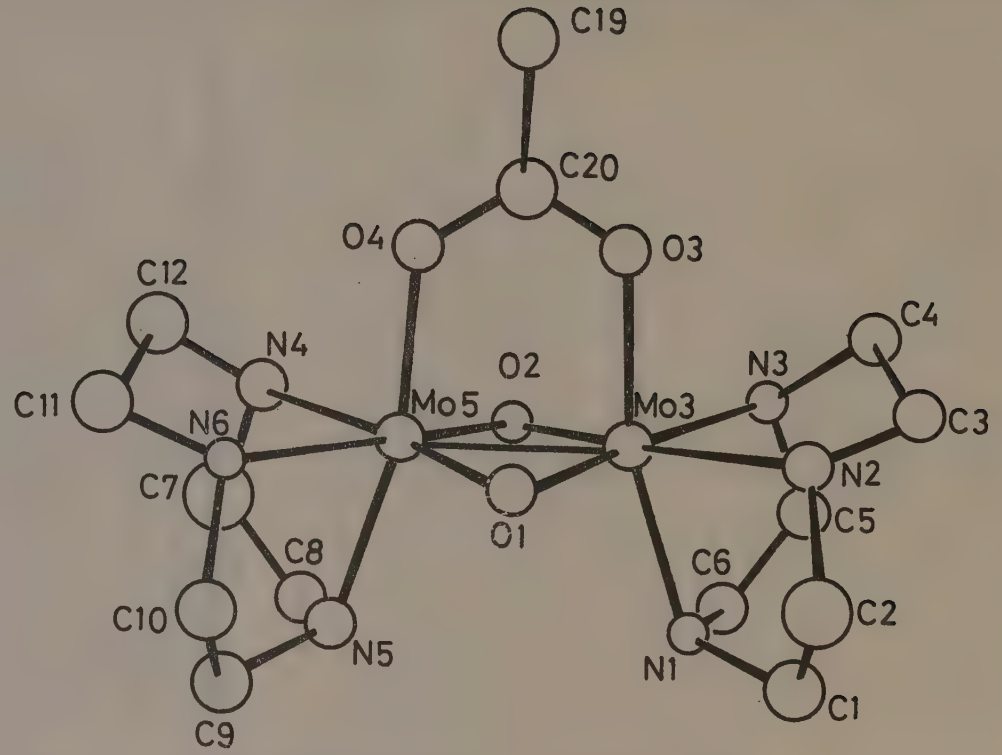


Abb. 4-1 : $([9]aneN_3)Mo(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}O_2CCH_3)Mo([9]aneN_3)^{3+}$ (10)

zu versetzt ; die Bindung zwischen beiden Molybdänatomen ist deutlich sichtbar . Aufgrund des Diamagnetismus' und der Röntgenstrukturanalyse wird eine Mo≡Mo Dreifachbindung angenommen (s. dazu Kap. 4.3) . Wahrscheinlich existiert eine solche Bindung bei allen hier aufgeführten diamagnetischen Molybdän(III)-Zweikernkomplexen .

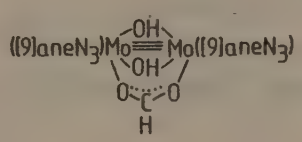
Der Ligand 1.4.7-Triazacyclononan ist in (10) über seine drei Stickstoffatome facial koordiniert . Die übrigen Koordinationsstellen werden durch die Sauerstoffatome der Hydroxo- bzw. Acetato-Brückenliganden eingenommen .

Zweikernige Molybdän(III)-Komplexe mit einem facial koordinierten dreizähnigen Liganden (EDTA), entweder Hydroxo-, Acetato- und Formiato-Brückenliganden oder terminalen Thiocyanato- und Aqualiganden haben bereits A.G.Sykes et al. beschrieben[47,48] . Auch für diese Komplexe ist eine Molybdän-Molybdän Bindung festgestellt worden[49] .

4.1.2 Die Zerstörung der Carbonatbrücke in Di-μ-hydroxo-μ-carbonato-bis(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))-diiodid durch Säuren

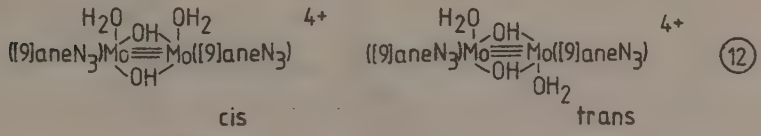
In sehr verdünnten Säuren gelingt die Spaltung und Abtrennung der Carbonatbrücke in (9) . Dabei können entweder ein neuer Brückenligand oder zwei neue terminale Liganden an den Zentralatomen eingebaut werden .

Die Reaktion von (9) in 0.5 N wäßriger Ameisensäurelösung führt zum diamagnetischen Di-μ-hydroxo-μ-formiato-bis(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))-Kation, das als Triiodid isoliert werden kann .



(11)

Verwendet man anstelle der Ameisensäure die nicht komplexierende Methansulfonsäure in 0.5 N wäßriger Lösung, so entsteht das Di-μ-hydroxo-bis(aqua-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))-Kation, das als Iodid und Tetrafluorborat isoliert worden ist . Für die Struktur dieses Kations sind zwei Konfigurationen denkbar . Die terminalen Aqualiganden können zueinander in cis- oder trans-Position stehen .



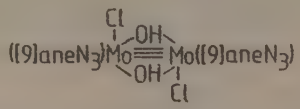
(12)

Es ist nicht vollständig geklärt worden, welche Konfiguration das diamagnetische Kation (12) einnimmt, ob ein Isomer rein vorliegt oder beide in einem Gleichgewicht .

Die Reaktion von (12) mit Perchlorat führt quantitativ zum Di-μ-oxo-trans-dioxo-bis(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(V))-Kation (vgl. Kap. 4.2.1 und Kap. 5.2). Es ist daher unwahrscheinlich, daß (12) in wäßriger Lösung als reines cis-Isomer vorliegt.

(12) entsteht auch durch Hydrolyse von (9) in 0.5 N wäßriger HBr-Lösung bei Raumtemperatur in zweistündiger Reaktion.

Rührt man eine Lösung von (9)I_2 in 0.5 N wäßriger HCl sechs Stunden bei Raumtemperatur, so erhält man nach Stehenlassen bei +2°C grüne Kristalle der Zusammensetzung $Mo_2C_{12}H_{32}N_6O_2Cl_2I_2$. J.Weiss hat die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt[46]; es liegt ein Di-μ-hydroxo-bis(chloro-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))diiodid vor.



(13)

Auch hier ist deutlich eine Wechselwirkung zwischen beiden Molybdänatomen erkennbar (vgl. Abb. 4-2 und Kap. 4.1.1). Da (13) außerdem diamagnetisch ist, wird ebenfalls eine Mo≡Mo Dreifachbindung formuliert (s. dazu Kap. 4.3).

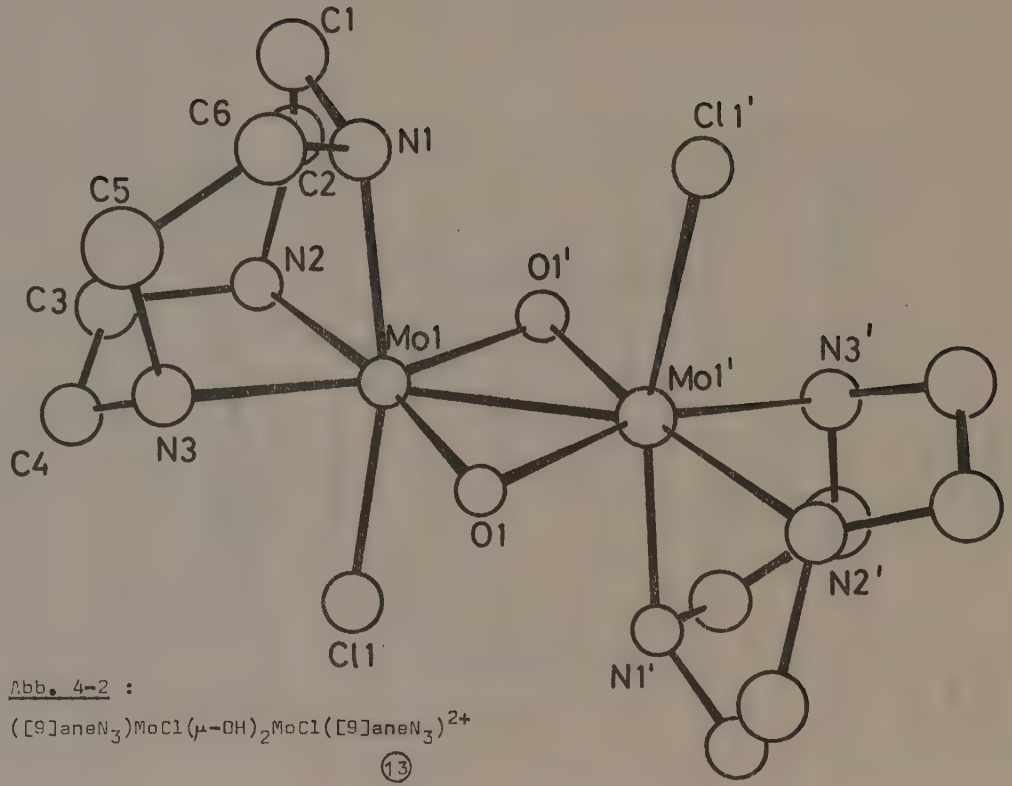


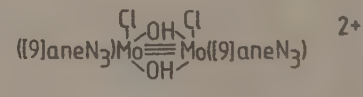
Abb. 4-2 :

$([9]aneN_3)MoCl(\mu\text{-}OH)_2MoCl([9]aneN_3)^{2+}$

(13)

Bemerkenswert ist, daß die Chlorliganden zueinander trans-ständig sind . Wenn man annimmt, daß das trans-Isomer im festen Zustand rein vorliegt, stellt sich immer noch die Frage nach den Konfigurationen in wäßriger Lösung .

Substituiert man bei Di-μ-hydroxo-bis(aqua-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))tetraiodid (Kation (12)) die terminalen Aqualiganden durch einstündiges Rühren in 1 N wäßriger HCl-Lösung bei Raumtemperatur gegen Chlorid, so erhält man einen grünen Feststoff, dessen Elementaranalyse ebenfalls die Summenformel $Mo_2C_{12}H_{32}N_6O_2Cl_2I_2$ ergibt . Es sind allerdings signifikante Unterschiede zu (13) sowohl im IR- als auch im UV-Spektrum sichtbar (vgl. Abb. 4-3 und Tab. 4-1) . Diese Unterschiede lassen vermuten, daß die $(Mo(OH)_2Cl_2)^{2+}$-Gruppen der beiden Substanzen verschieden sind . Es ist möglich, daß das Produkt aus (12) und HCl Di-μ-hydroxo-cis-dichloro-bis-(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))diiodid ist .



(13a)

Die Möglichkeit, daß bei der Reaktion von (9) I_2 mit 0.5 N HCl in Lösung ein Isomerengemisch aus (13) und (13a) entsteht, aus dem (13) bevorzugt auskristallisiert, ist nicht von der Hand zu weisen . Gibt man nach

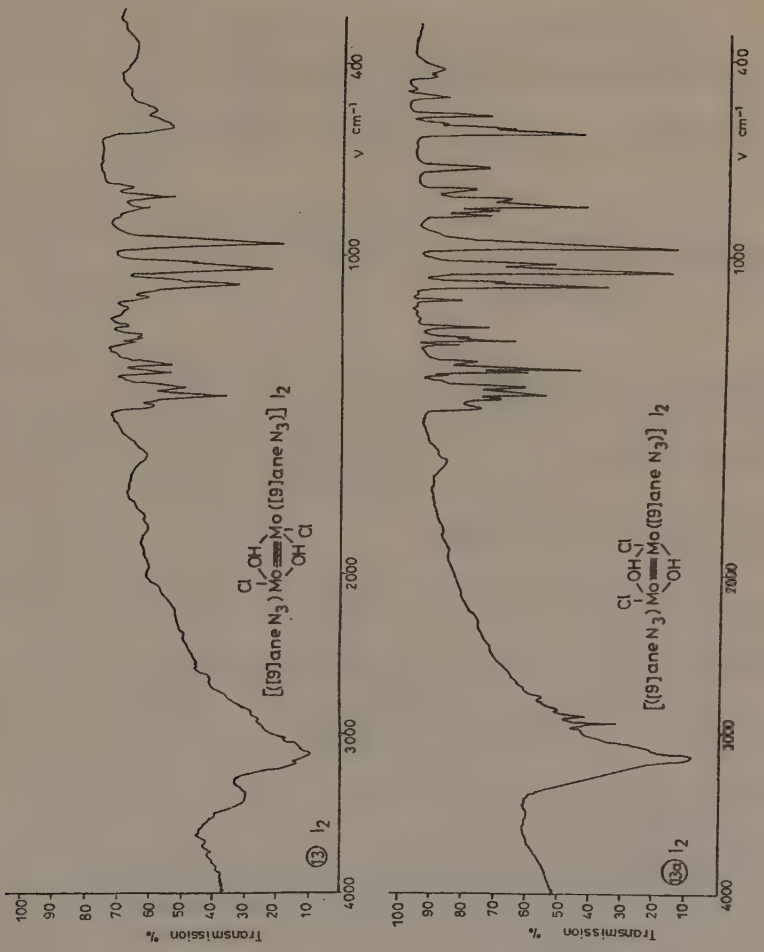


Abb. 4-3 : Infrarotspektren von (13) I_2 und (13a) I_2

	(13)	(13a)
λ/nm	765 (115)	710 sh
(ϵ/$M^{-1}cm^{-1}$)	650 (160)	640 (130)
	430 sh	
	384 (1160)	377 (1760)

Tab. 4-1 : Vergleich der UV-Daten von (13) und (13a) (sh=Schulter)

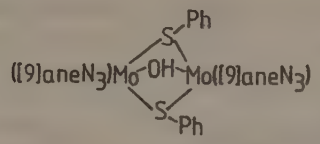
der Reaktion festes Natriumiodid zu, so fällt sofort grüner Feststoff, dessen Infrarotspektrum mit dem der kristallinen Festsubstanz von (13)I_2 völlig identisch ist . Es gelang nicht, aus dieser Reaktion vermeintliches cis-Isomer zu isolieren .

Es ist unwahrscheinlich, daß aus dem trans-Isomer (12) durch Rühren in 1 N HCl das cis-Isomer (13a) entsteht . Diese Reaktion ist ein Indiz dafür, daß (12) in Lösung als isomeres Gemisch vorliegt . Die Existenz von (13a) ist jedoch nicht zweifelsfrei bewiesen - im Gegensatz zum Di-μ-oxo-trans-dioxo-bis(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(V))-Kation .

Es wird angenommen, daß sowohl für (12) als auch für (13) in wäßriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen cis- und trans-Isomer besteht .

4.1.3. Die Substitution der terminalen Wasserliganden in Di-μ-hydroxo-bis(aqua-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))tetraiodid

Erhitzt man (12)I_4 in einer Mischung aus Wasser und Thiophenol, so fällt gelbbrauner Feststoff . Das Infrarotspektrum zeigt deutlich neben 1.4.7-Triazacyclononan die Anwesenheit von Phenylgruppen (vgl. Kap. 6.5.1) . Die Elementaranalyse läßt auf die Zusammensetzung $Mo_2C_{24}H_{41}N_6OS_2I_3$ schließen . Die Substanz ist löslich in heißem Wasser ; die Herstellung röntgenographisch verwertbarer Einkristalle ist jedoch nicht gelungen . Es wird folgender Strukturvorschlag gemacht : Di-μ-thiophenolato-μ-hydroxo-bis(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))triiodid



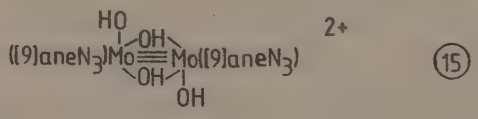
(14)

(14)I_3 ist der einzige hier beschriebene zweikernige Molybdän(III)-Komplex, der nicht diamagnetisch ist . Die magnetische Messung zeigt eine Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments, die jedoch nicht dem Curie-Weiss-Gesetz gehorcht . Bei 93 K beträgt μ_{eff} 0.63 BM, bei 293 K ist μ_{eff} 0.91 BM .

Es kann keine Aussage über eine Wechselwirkung zwischen den Molybdänatomen in (14) gemacht werden.

Zweikernige Molybdän(III)-Komplexe mit μ-Thiolato-Liganden sind bereits seit längerer Zeit bekannt, ein Beispiel ist Tetra-μ-methanthiolato-bis(cyclopentadienyl-molybdän(III))[50,51].

Die Reaktion von (12)I_4 in wäßriger Lösung mit N,N-Dimethylhydrazin führt schon bei Raumtemperatur zu einer tiefdunkelgrünen Lösung, aus der nach Zugabe festen Natriumiodids ein äußerst luftempfindlicher grüner Feststoff ausfällt. Das Infrarotspektrum zeigt starke Ähnlichkeit mit dem Spektrum von (12)I_4 (vgl. Kap. 6.5.1), die Elementaranalyse ergibt allerdings eine geringfügig andere Zusammensetzung: $Mo_2C_{12}H_{34}N_6O_4I_2$. Diesem Ergebnis folgend wird die Struktur

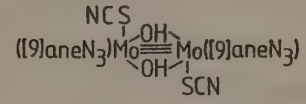


(15)

für das Kation vorgeschlagen. N,N-Dimethylhydrazin hat bei dieser Reaktion offensichtlich als Base fungiert und zwei Protonen abstrahiert. Das Produkt der Oxidation mit Luftsauerstoff kann durch IR-Spektroskopie als Di-μ-oxo-trans-dioxo-bis(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(V))diiodid (vgl. Kap. 4.2.1) identifiziert

werden . Daher ist (15) hier als trans-Isomer wiedergegeben .

Durch Umsetzung von (12)I_4 mit einem Überschuß NaSCN in wäßriger Lösung bei 70°C entsteht ein grüner Feststoff, der durch Infrarotspektrum (vgl. Kap. 6.5.1) und Elementaranalyse als Di-μ-hydroxo-bis(thiocyanato-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))di-thiocyanat identifiziert worden ist .



(16)

Da die Substanz diamagnetisch ist, wird auch hier eine Mo≡Mo Dreifachbindung angenommen . Die Formulierung von (16) als trans-Isomer ist nicht bewiesen worden .

Versuche, (16) als Iodidsalz zu isolieren, sind fehlgeschlagen . Es kristallisiert zuerst ein Salz der Zusammensetzung (16)$(SCN)_{1.5}I_{0.5}$; die Darstellung von (16) $(SCN)_2$ ist durch Umkristallisieren möglich (vgl. Kap. 6.1) .

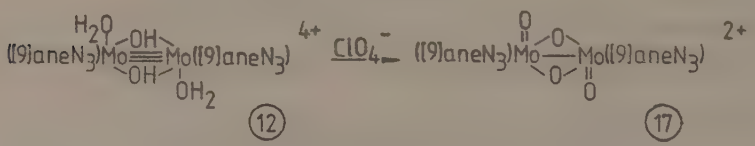
Eine (16) analoge Verbindung mit der Gruppe $((SCN)\overset{+3}{Mo}(\mu\text{-}OH)_2\overset{+3}{Mo}(SCN))^{2+}$ ist bereits von A.G.Sykes et al. beschrieben worden[48] .

Der Versuch, die Aqualiganden in (12)I_4 durch Cyanid zu substituieren, ist mißlungen . Aus der Suspension von 1 g (12)I_4 in 10 ml H_2O entsteht nach Zugabe von 3 g NaCN rasch eine tiefdunkelgrüne klare Lösung . Der eventuell entstandene Komplex ist jedoch erstens sehr gut wasserlöslich, er läßt sich durch NaI, NaBr und $NaBF_4$ nicht ausfällen, und zweitens extrem luftempfindlich . Das Produkt der Oxidation durch Luftsauerstoff ist Di-μ-oxo-trans-dioxo-bis(1.4.7-Triazacyclononanmolybdän(V))diiodid .

4.2 Komplexe des Molybdän(V)

4.2.1 Molybdän(V)-Zweikernkomplexe

Wie bereits erwähnt (vgl. Kap. 4.1.2) führt die Oxidation von (12)I_4 durch Perchlorat quantitativ zu rotem Di-μ-oxo-trans-dioxo-bis(1.4.7-Triazacyclononanmolybdän(V))diiodid (s. dazu auch Kap. 5.2) .

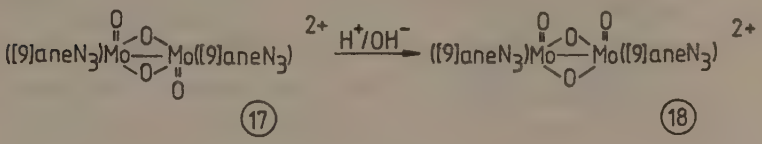


(12) (17)

Die Struktur des Kations (17) ist von J.Weiss durch eine Röntgenstrukturanalyse von (17)I_2 geklärt worden[52] . Die beiden terminalen Oxoliganden sind relativ zueinander in trans-Stellung koordiniert . Zwischen beiden Molybdänzentren besteht eine deutlich

sichtbare Wechselwirkung (vgl. Abb. 4-4) . Die Molybdänatome sind verzerrt oktaedrisch umgeben, jedoch aus den Oktaedermitten aufeinander zu versetzt . Diese Wechselwirkung wird als Mo-Mo Einfachbindung gedeutet (vgl. Kap. 4.3) .

Kation (17) isomerisiert säure- und basekatalysiert zum gelben Di-μ-oxo-cis-dioxo-bis(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(V))-Kation (18) (s. dazu Kap. 5.3) .

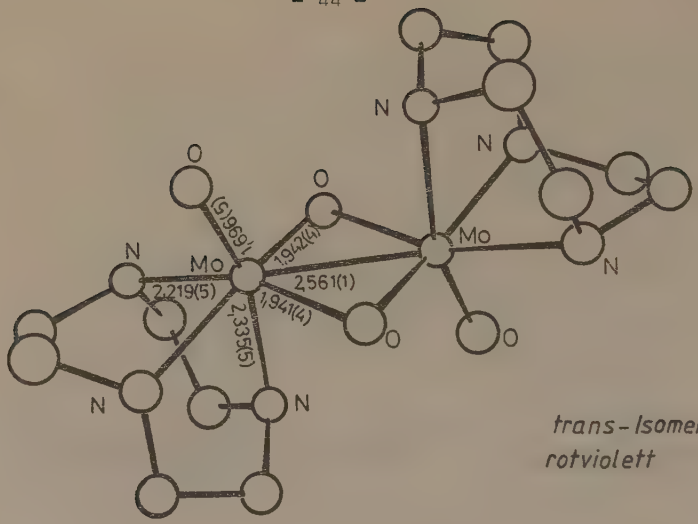


(17) (18)

J.Weiss hat eine Röntgenstrukturanalyse von (18)$(SCN)_2 \cdot KSCN$ durchgeführt und die Struktur des Kations aufgeklärt[52] . Hier haben die terminalen Oxoliganden relativ zueinander die cis-Stellung inne . Wiederum ist die Wechselwirkung (Einfachbindung) zwischen den Molybdänzentren gut sichtbar (vgl. Abb. 4-4 und Kap. 4.3) .

Die Kationen (17) und (18) sind diamagnetisch . Nach mehrwöchiger Aufbewahrung an der Luft zeigten beide Kationen ein anderes, temperaturabhängiges, magnetisches Verhalten . Einzelne Präparationsprodukte von (17) und (18) zeigten dieses temperaturabhängige Magnetverhalten von Anfang an . Die kürzlich von H.Kobayashi et al.[53] beschriebenen magnetischen Eigenschaften von Komplexen des Typs $[Mo_2^{\pm 5}O_4(\mu\text{-EDTA})]^{2-}$ kommem dem hier gemessenen

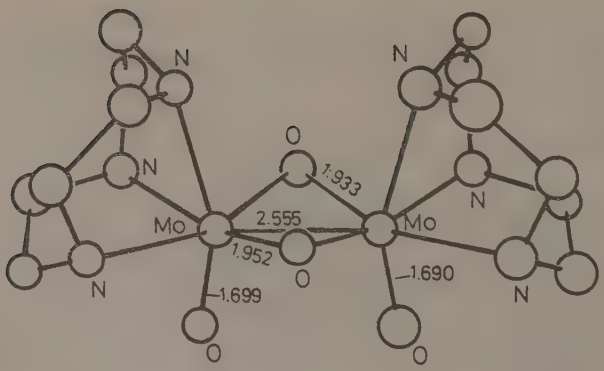
⑰



trans-Isomer
rotviolett

säure- oder basekatalysierte Isomerisierung

⑱



cis-Isomer
gelb

Abb. 4-4 : $([9]aneN_3)MoO(\mu\text{-}O)_2MoO([9]aneN_3)^{2+}$ ⑰ und ⑱

magnetischen Verhalten sehr nahe . Es gelang jedoch nie, derartige Magnetmessungen für (17) und (18) quantitativ zu reproduzieren . In den meisten Fällen wurde für (17) und (18) Diamagnetismus festgestellt . Würde beiden Kationen ein anderes, temperaturabhängiges, Magnetverhalten zugrundeliegen, so wäre es nicht möglich gewesen, Diamagnetismus durch Messung festzustellen . Die einzige mögliche Deutung dieser Ergebnisse ist, daß entweder (17) und (18) leicht Verunreinigungen enthalten oder aber sich offensichtlich zersetzen . Letzteres ist wahrscheinlich . Infolgedessen bleibt die Frage zu stellen, ob nicht auch H.Kobayashi et al.[53] das Magnetverhalten von Zersetzungsprodukten gemessen haben .

(18)Br_2 ist erstmals von W.Schmidt dargestellt worden[38] . Ausgehend von K_3MoCl_6 hat Schmidt in Dimethylsulfoxid gearbeitet, wobei Molybdän(III) durch DMSO oxidiert wird . Schmidt hat das entstehende gelbe Produkt richtig als cis-Isomer erkannt . Zweikernige Molybdän(V)-Komplexe mit der Struktureinheit $(MoO(\mu\text{-}O)_2MoO)^{2+}$ und cis-ständigen terminalen Oxoliganden sind schon längere Zeit in der Literatur bekannt[24,25,54] .

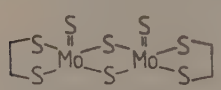
F.Danowski hat (18) in schwach saurer wäßriger Lösung mit Zinkamalgam reduziert[55] . Es ist nicht gelungen, aus den dabei entstehenden grünen Lösungen einen Molybdän(III)-Komplex auszufällen . Danowski hat die grünen Lösungen mit Luftsauerstoff oxidiert ,

die dabei entstehenden roten Lösungen mit Perchlorat bzw. Iodid versetzt und so rotes (17)$(ClO_4)_2$ bzw. (17)I_2 isoliert. Allerdings hat Danowski die roten Komplexsalze falsch als Molybdän(IV)-Dimere interpretiert[55].

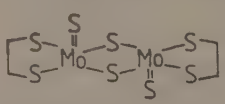
Der erste oxo-verbrückte zweikernige Molybdän(IV)-Komplex ist kürzlich beschrieben worden[41]. Vorher sind nur mono- und trimere Molybdän(IV)-Komplexe bekannt gewesen[56-60].

Durch Titration einer wäßrigen Lösung von (17)Cl_2 mit einer schwefelsauren Lösung von Cer(IV)-sulfat konnte eindeutig bestätigt werden, daß (17) ein zweikerniger Molybdän(V)-Komplex ist (vgl. Kap. 6.4.4).

(17) ist der erste zweikernige Molybdän(V)-Komplex mit der Struktureinheit $(Mo_2O_4)^{2+}$, bei dem die terminalen Oxoliganden zueinander in trans-Stellung stehen. J.H.Enemark et al. konnten 1978 einen analogen Sulfido-Komplex, das Di-μ-sulfido-bis(sulfido-1.2-dimercaptoethanatomolybdat(V))-Anion, isolieren und ebenfalls sowohl cis- als auch trans-Isomer charakterisieren[61].



cis



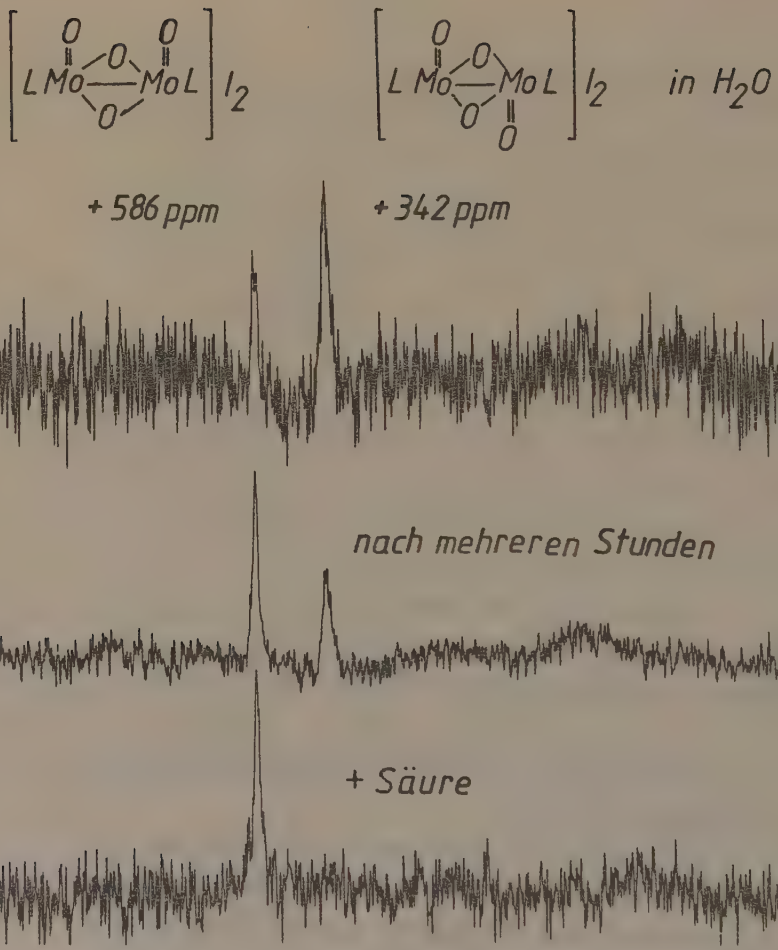
trans

Sowohl im cis-$[Mo_2S_4(S_2C_2H_4)_2]^{2-}$ als auch in (18) ist der Mo_2S_2- bzw. Mo_2O_2-Vierring gewinkelt, im trans-$[Mo_2S_4(S_2C_2H_4)_2]^{2-}$ und in (17) ist er nahezu planar.

⑰ ist in dieser Arbeit zuerst durch Oxidation von ⑨I_2 , Di-μ-hydroxo-μ-carbonato-bis(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))diiodid, mit 0.2 N wäßriger $HClO_4$-Lösung dargestellt worden . Bei Raumtemperatur färbt sich die Reaktionsmischung etwa nach 30 min rotviolett, bei $+2^{o}C$ fallen über Nacht analysenreine Kristalle von ⑰I_2 ,die kein cis-Isomer enthalten .

Da diese Darstellungsmethode mit sehr geringen Ausbeuten verbunden ist, ist aus der nach 30 min roten Lösung das Produkt durch Zugabe festen Natriumiodids ausgefällt worden . J.H.Enemark et al. , die ⑰I_2 und ⑱I_2 ^{95}Mo-NMR-spektroskopisch untersucht haben, konnten jedoch feststellen, daß das so isolierte Produkt zu ca. 5% mit dem cis-Isomer verunreinigt ist . ⑰I_2 erscheint im ^{95}Mo-NMR-Spektrum bei δ=+342 ppm, ⑱I_2 bei δ=+586 ppm (gemessen in H_2O gegen externen Standard Na_2MoO_4) . Sie konnten auch die säurekatalysierte Isomerisierung ⑰ → ⑱ ^{95}Mo-NMR-spektroskopisch verfolgen (s. Abb. 4-5) .

Als Ergebnis der kinetischen Untersuchung der säure- bzw. basekatalysierten Isomerisierung ⑰ → ⑱ (vgl. Kap. 5.3) kann zur Synthese von ⑰ folgende Methode angegeben werden : ⑫I_4 , Di-μ-hydroxo-bis(aqua-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))tetraiodid, wird in einer 0.2 N wäßrigen Lösung von $NaClO_4$ genau bei pH 7 durch Oxidation hergestellt . Bei pH 7 entsteht kein cis-Isomer . Eine wäßrige Lösung von ⑰I_2 ist



(L = 1.4.7-Triazacyclononan)

Abb. 4-5 : ^{95}Mo-NMR-Spektrum einer Mischung aus (17) I_2 und (18) I_2 (oben u. Mitte) ; säurekatalysierte Isomerisierung (17) → (18) im ^{95}Mo-NMR-Spektrum verfolgt (oben u. unten)

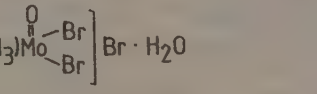
bei pH 7 mehrere Wochen beständig .

(12) wird auch durch NaN_3 zu (17) oxidiert . Die Oxidation zweikerniger Molybdän(III)-Komplexe in wäßriger Lösung durch Azid ist schon von A.G.Sykes et al. beschrieben worden[62] .

4.2.2 Molybdän(V)-Einkernkomplexe

P.Chaudhuri hat zahlreiche monomere Molybdänkomplexe mit dem Liganden 1.4.7-Triazacyclononan beschrieben[63] . Es ist jedoch die Frage aufgetreten, ob es möglich ist, aus mehrkernigen Molybdän-Oxo-Komplexen Monomere darzustellen .

Löst man 3 g Brom in 30 ml $CHCl_3$ und gibt unter Argon-Schutzatmosphäre 0.3 g (12) I_4 hinzu, so entsteht durch 16 h Rühren bei Raumtemperatur ein gelber Feststoff . Dieser wurde mehrmals mit $CHCl_3$ gewaschen, um überschüssiges Brom zu entfernen . Die Substanz ist paramagnetisch und besitzt ein magnetisches Moment μ_{eff} von 1.66 BM , ein typischer Wert für Molybdän(V)[64] . Die Elementaranalyse läßt auf die Zusammensetzung $MoC_6H_{17}N_3O_2Br_3$ schließen . Der Strukturvorschlag,

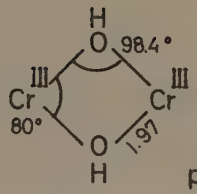


Oxo-di-bromo-(1.4.7-Triazacyclononan)molybdän(V)-bromid Hydrat, zeigt eine Verbindung, die von P.Chaudhuri bereits aus $Mo(CO)_3([9]aneN_3)$ durch Oxidation mit Brom hergestellt worden ist[63] .

4.3 Die Mo≡Mo Dreifachbindung in zweikernigen Molybdän(III)-Komplexen

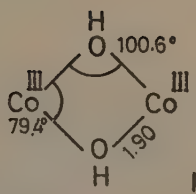
Für die dimeren Molybdän(III)-Komplexe ⑨ - ⑬, ⑮ und ⑯ ist jeweils eine Mo≡Mo Dreifachbindung formuliert worden . Der Diamagnetismus dieser Verbindungen, d.h. die Kopplung der Elektronenspins für diese d^3-d^3 Systeme, ist allein kein hinreichender Beweis für eine Bindung . Die Spinkopplung kann auch durch eine Delokalisierung der Molekülorbitale zustande kommen .

Aussagekräftiger ist der Vergleich der Mo_2O_2-Vierringe in ⑩ und ⑬ - von diesen Verbindungen sind Röntgenstrukturanalysen durchgeführt worden - mit denselben zweikernigen Strukturtypen anderer Übergangsmetalle an den Beispielen Chrom(III)[44,45] , Kobalt(III)[65] und Molybdän(VI)[66] . In keinem Vergleichsfall existiert eine Metall-Metall Bindung . Die Mo-Mo Abstände sowohl in ⑩ und ⑬ als auch in den Molybdän(V)-Dimeren ⑰ und ⑱ sind deutlich kürzer als die Abstände der Metallatome in den Vergleichskomplexen (s. Abb. 4-6) .



planar

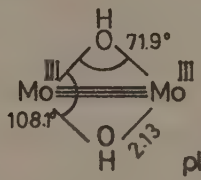
$Cr^{III} - Cr^{III}$ 2.97 Å



planar

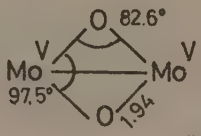
$Co^{III} - Co^{III}$ 2.96 Å

⑬



planar

$Mo^{III} - Mo^{III}$ 2.501 Å

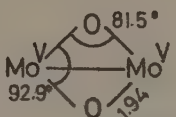


⑰

planar

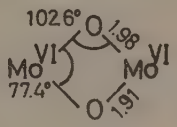
$Mo^{V} - Mo^{V}$ 2.56 Å

⑱



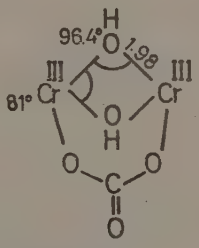
gewinkelt

$Mo^{V} - Mo^{V}$ 2.555 Å

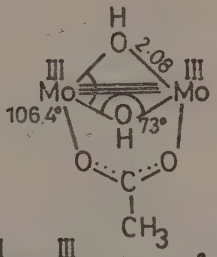


planar

$Mo^{VI} - Mo^{VI}$ 3.033 Å



$Cr^{III} - Cr^{III}$ 2.898 Å



⑩

$Mo^{III} - Mo^{III}$ 2.471 Å

Abb. 4-6 : Vergleich der M_2O_2-Vierringe zweikerniger Übergangsmetall-Oxo-Komplexe

Hinzu kommt, daß in den Röntgenstrukturanalysen für ⑩, ⑬, ⑰ und ⑱ deutlich geometrische Verzerrungen erkennbar sind (vgl. Abb. 4-1, 4-2 und 4-4), die eine Wechselwirkung der Molybdänzentren begünstigen. In Abb. 4-7 wird veranschaulicht, daß die axialen Liganden A vom Mo_2O_2-Vierring weggespreizt sind ; der Winkel α ist größer als 90° (in ⑰I_2 111.0° und in ⑬I_2 96.8°). Die Molybdänatome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, jedoch aus den Oktaedermitten aufeinander zu versetzt. So ist die Metall-Metall Bindung deutlich sichtbar.

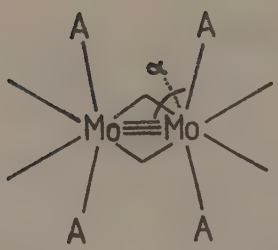


Abb. 4-7 : Skizze der Koordination der Molybdän(III)-Zweikernkomplexe

Die Existenz von Metall-Metall Bindungen in den Molybdän(III)- und Molybdän(V)-Dimeren ist damit bewiesen . Wenn man in den Molybdän(V)-Komplexen eine Einfachbindung zwischen zwei d^1-Systemen (σ-Bindung) annimmt, stellt sich die Frage nach der Natur der Mo≡Mo Dreifachbindung .

F.A.Cotton und R.A.Walton haben Metall-Metall Bindungen in zweikernigen Molybdänkomplexen verschiedener Oxidationsstufen diskutiert[23] . Wenn man annimmt, daß sich zwei Metallzentren entlang der z-Achse eines dreidimensionalen Koordinatensystems einander nähern, ist nach Cotton und Walton grundsätzlich die Bildung folgender Bindungen zwischen den Metallatomen möglich (vgl. Abb. 4-8) :

a) Eine σ-Bindung entsteht aus den d_{z^2}-Atomorbitalen .

b) Aus den d_{xz}- und den d_{yz}-Atomorbitalen bilden sich zwei π-Bindungen .

c) Zwei δ-Bindungen können aus den d_{xy}- und den $d_{x^2-y^2}$ -Atomorbitalen gebildet werden .

Cotton und Walton ordnen die entstehenden Molekülorbitale in erster Näherung in der energetischen Reihenfolge

$$\sigma < \pi \ll \delta < \delta^* \ll \pi^* < \sigma^* \ .$$

Infolgedessen würde man eine $\sigma^2\pi^4$-Bindung für die Mo≡Mo Dreifachbindung erwarten . Bei den hier vorliegenden Molybdän(III)-Zweikernkomplexen stehen jedoch der Ausbildung der zweiten π-Bindung die p-Atomorbitale der Brückenliganden im Weg . Nimmt man die Brücken-

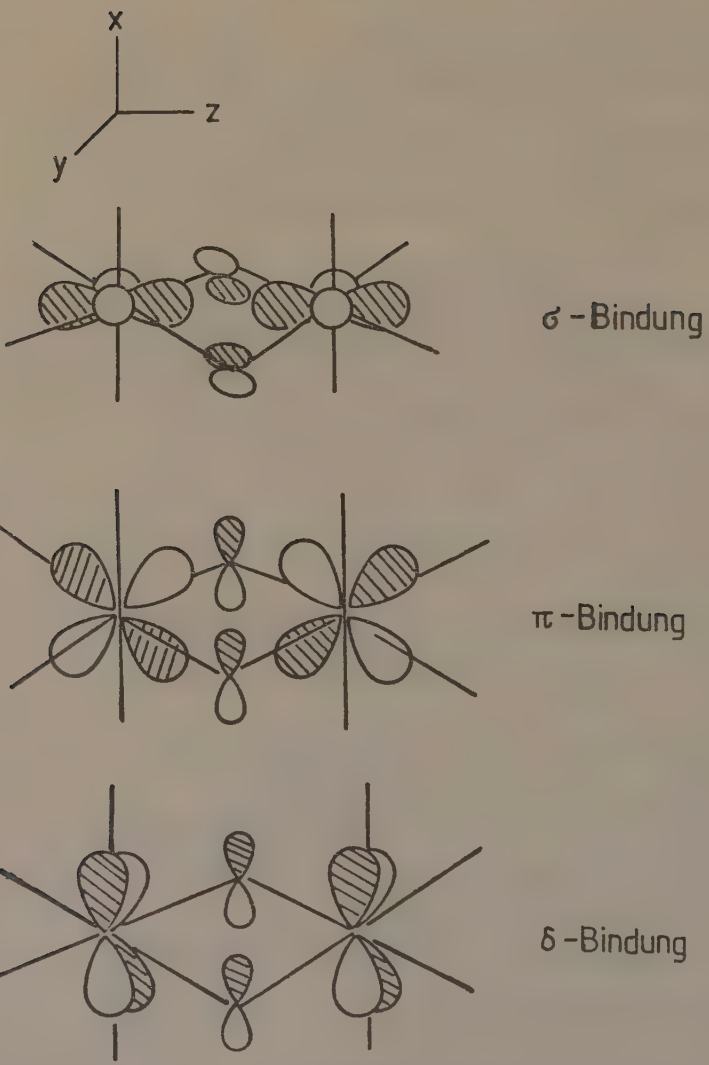


Abb. 4-8 : Darstellung der Orbitalüberlappungen zur Bildung der Molybdän-Molybdän Bindung

liganden beispielsweise in der x,z-Ebene an, dann liegt das aus den d_{xz}-Atomorbitalen entstandene bindende π-Molekülorbital für die Ausbildung einer Metall-Metall Bindung energetisch sehr ungünstig . Aus diesem Grund wird angenommen, daß für die hier beschriebenen diamagnetischen verbrückten Molybdän(III)-Zweikernkomplexe eine $\sigma^2\pi^2\delta^2$-Bindung vorliegt . Dieser Bindungstyp ist von R.Hoffmann et al. hauptsächlich am Beispiel verbrückter dimerer Chrom- und Rheniumkomplexe ausführlich beschrieben worden[67] .

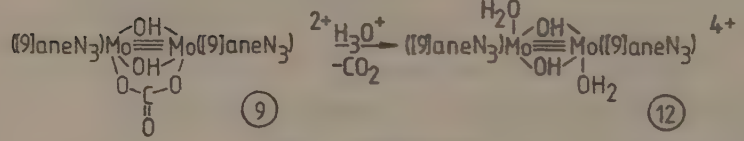
Die Annahme einer $\sigma^2\pi^2\delta^2$-Bindung erklärt, weshalb die Mo≡Mo Dreifachbindung in (10) und (13) mit 2.47 Å und 2.50 Å relativ lang ist im Vergleich zu Mo≡Mo Bindungslängen in unverbrückten Molybdän-Dimeren, die etwa 2.2 Å betragen[68] . Die $\sigma^2\pi^2\delta^2$-Bindung ist schwächer als die klassische $\sigma^2\pi^4$-Bindung .

H.B.Bürgi et al. schlagen für $(H_2EDTA)Tc^{+4}(\mu\text{-}O)_2Tc^{+4}(H_2EDTA)$ eine Tc≡Tc Dreifachbindung mit dem Modell einer $\sigma^2\pi^2\delta^{*2}$-Bindung vor[69] . Die $\sigma^2\pi^2\delta^{*2}$-Bindung diskutieren auch R.Hoffmann et al.[67] . Es ist unwahrscheinlich, daß eine solche Bindung in (10) und (13) vorliegt, weil dann durch Oxidation die Mo-Mo Bindungslänge abnehmen müßte (Ein antibindendes Molekülorbital würde unbesetzt.) . Tatsächlich ist jedoch die Mo-Mo Bindung in den Molybdän(V)-Dimeren (17) und (18) etwas länger als in den Molybdän(III)-Dimeren (10) und (13) .

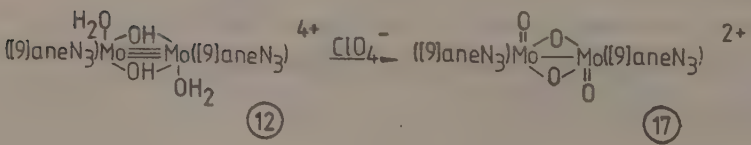
5. Mechanistische Untersuchungen mit Molybdän-1.4.7-Triazacyclononan-Komplexen

Setzt man einer wäßrigen Lösung von Di-μ-hydroxo-μ-carbonato-bis(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))-diiodid (Kation (9)) Perchlorsäure zu, so kann man spektralphotometrisch (λ=525 nm) drei Reaktionsschritte verfolgen (vgl. Abb. 5-1) .

1. Schritt : Die Absorption ändert sich kaum, nimmt manchmal geringfügig ab . Dieser Reaktionsschritt ist nicht untersucht worden . Offensichtlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Schritts abhängig von der Säurekonzentration . Wahrscheinlich wird die Carbonatbrücke abgespalten .



2. Schritt : Die Absorption nimmt zu . (12)I_4 wird quantitativ zu Di-μ-oxo-trans-dioxo-bis-(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(V))diiodid oxidiert .



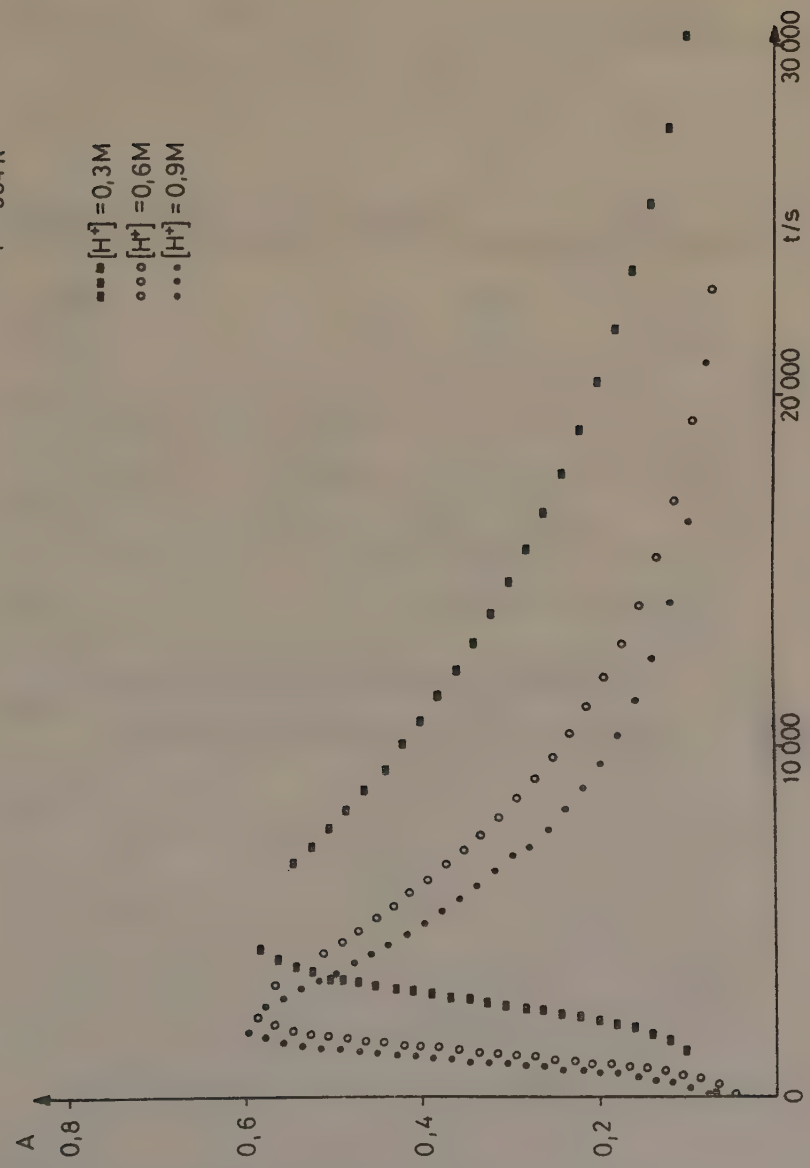
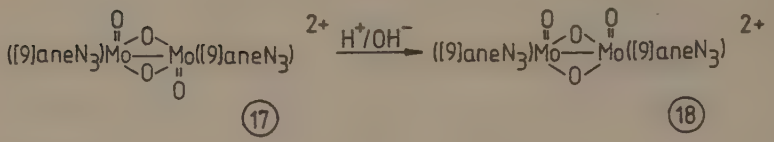


Abb. 5-1 : Änderung der Absorption mit der Zeit, A vs t,
für die Reaktion von ⑨ I_2 mit $HClO_4$ (λ=525 nm)

3. Schritt : Die Absorption nimmt ab . (17) isomerisiert säurekatalysiert zum cis-Isomer (18) . Diese Reaktion findet auch durch Basenkatalyse statt .



(17) (18)

Die Oxidation des Molybdän(III) zum Molybdän(V) durch Perchlorat sowie die säure- und die basekatalysierte Isomerisierung des Molybdän(V) sind reaktionskinetisch untersucht worden . Zum Vergleich mit der Oxidation ist außerdem die Substitution von Chlorid an (12) untersucht worden .

5.1 Die Substitutionsreaktion von Di-μ-hydroxo-bis-(aqua-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))-tetraiodid mit Chlorid

Die Kinetik der Reaktion

$$([9]aneN_3)Mo(H_2O)(\mu\text{-}OH)_2Mo(H_2O)([9]aneN_3)^{4+} + 2\ Cl^- \rightleftharpoons ([9]aneN_3)MoCl(\mu\text{-}OH)_2MoCl([9]aneN_3)^{2+} + 2\ H_2O$$

ist unter Reaktionsbedingungen pseudo-erster Ordnung, d.h. bei mindestens zehnfachem Chloridüberschuß, untersucht worden . In methansulfonsaurem Medium ($[H^+]$= 0.1 M) sind bei der Ionenstärke I = 1.0 M (Leitsalz $LiSO_3CH_3$) und den Temperaturen 286 K, 289 K, 293 K und 300 K

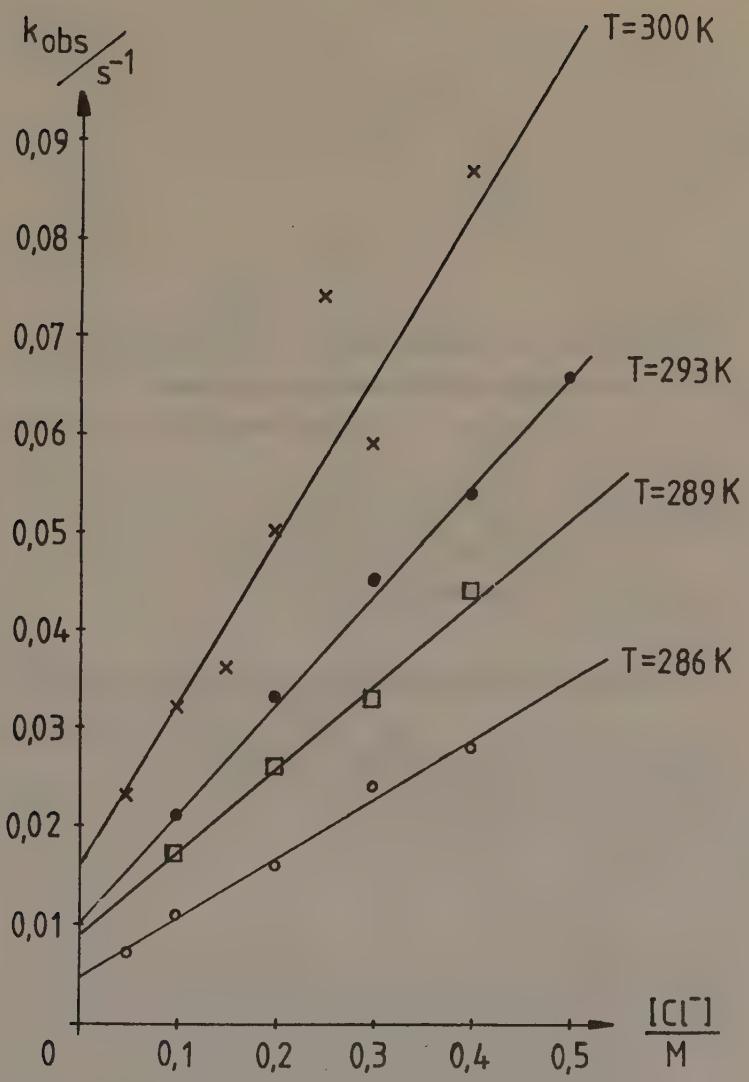


Abb. 5-2 : k_{obs} vs $[Cl^-]$ für die Substitution

(12) $I_4 + 2\ Cl^-$

spektralphotometrische Messungen bei $\lambda = 550$ nm durchgeführt worden . Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung, k_{obs}, sind in Tabelle 6-1 zusammengefaßt . Abbildung 5-2 gibt die Auftragung k_{obs} vs $[Cl^-]$wieder .

Ergebnisse

Die graphische Darstellung k_{obs} vs $[Cl^-]$zeigt eine lineare Abhängigkeit, jedoch führen die Geraden nicht durch den Nullpunkt . Das weist darauf hin, daß sich ein Gleichgewicht

$$([9]aneN_3)Mo(H_2O)(\mu\text{-}OH)_2Mo(H_2O)([9]aneN_3)^{4+} + 2\ Cl^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ([9]aneN_3)MoCl(\mu\text{-}OH)_2MoCl([9]aneN_3)^{2+} + 2\ H_2O$$

$\frac{T}{K}$	$\frac{k_1}{M^{-1}s^{-1}}$	$\frac{k_{-1}}{s^{-1}}$	$\frac{K_{eq}}{M^{-1}}$
286	0,061	0.0045	13.6
289	0.084	0.009	9.3
293	0.112	0.010	11.2
300	0.178	0.016	11.1

Tab. 5-1 : Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1, k_{-1} und Gleichgewichtskonstanten K_{eq} für die Substitution von Chlorid an (12)

einstellt . Die Abhängigkeit von k_{obs} wird durch

$$k_{obs} = k_1[Cl^-] + k_{-1}$$

beschrieben[70] . In der Auftragung k_{obs} vs $[Cl^-]$ wird k_1 durch die Steigung, k_{-1} durch den Ordinatenabschnitt der Geraden ermittelt . Tabelle 5-1 gibt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die Gleichgewichtskonstanten $K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}}$ für die Substitutionsreaktion an . Nach der Eyring-Theorie werden die folgenden Aktivierungsparameter ermittelt :

a) für die Hinreaktion : $\Delta H^{\ddagger}_1 = 51 \pm 3$ kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}_1 = -88 \pm 13$ J mol^{-1} K^{-1}

b) für die Rückreaktion : $\Delta H^{\ddagger}_{-1} = 54 \pm 17$ kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}_{-1} = -92 \pm 50$ J mol^{-1} K^{-1}

Zur Nomenklatur nucleophiler Substitutionsreaktionen in der anorganischen Chemie

Vor der Diskussion der Ergebnisse soll kurz die benutzte Terminologie erläutert werden[71] . Sie geht von der in der organischen Chemie üblichen S_N-Nomenklatur aus .

Gibt es einen Beweis für das Vorliegen einer realen Zwischenverbindung einer nucleophilen Substitution, deren Koordinationszahl kleiner ist als die des Ausgangsstoffes, so spricht man von einem dissoziativen Mechanismus (abgekürzt D oder S_N1 lim.) . Gibt es einen Beweis für eine reale Zwischenverbindung

mit größerer Koordinationszahl, liegt ein assoziativer Mechanismus (A oder S_N2 lim.) vor . Alle anderen Fälle liegen dazwischen . Ist bei der Substitution keine reale Zwischenverbindung beteiligt, so kann die Aktivierung entweder dissoziativer (d) oder assoziativer (a) Natur sein . Man spricht von einem intimate-dissoziativen Mechanismus (I_d), wenn die Substitution S_N1-artig verläuft, jedoch von einem intimate-assoziativen Mechanismus (I_a), wenn sie S_N2-artig verläuft[71] .

Diskussion

A.G.Sykes et al. haben die Substitution von Chlorid an das Hexaqua-molybdän(III)-ion untersucht[70] .

$$[\overset{+3}{Mo}(H_2O)_6]^{3+} + Cl^- \rightleftharpoons [\overset{+3}{Mo}(H_2O)_5Cl]^{2+} + H_2O$$

Analog zum hier beschriebenen Ergebnis finden sie die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ und $[Mo(H_2O)_5Cl]^{2+}$. Sykes et al. haben die folgenden Aktivierungsparameter ermittelt :

Hinreaktion :	$\Delta H^{\ddagger}_{Hin}$	= 98	kJ mol^{-1}
	$\Delta S^{\ddagger}_{Hin}$	= 40	J mol^{-1} K^{-1}
Rückreaktion :	$\Delta H^{\ddagger}_{Rück}$	= 54	kJ mol^{-1}
	$\Delta S^{\ddagger}_{Rück}$	= -128	J mol^{-1} K^{-1}

Außerdem haben Sykes et al. die Substitution von Thiocyanat an $[\overset{+3}{Mo}(H_2O)_6]^{3+}$ reaktionskinetisch untersucht[70] . Hier stellt sich kein Gleichgewicht ein .

$$[\overset{+3}{Mo}(H_2O)_6]^{3+} + SCN^- \rightarrow [\overset{+3}{Mo}(H_2O)_5(SCN)]^{2+} + H_2O$$

Für diese Reaktion geben sie folgende Aktivierungsparameter an :

$$\Delta H^{\neq} = 68 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\neq} = -27 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Sykes et al. kommen zu dem Schluß, daß beide Substitutionsreaktionen an $[\overset{+3}{Mo}(H_2O)_6]^{3+}$ nach einem I_a-Mechanismus ablaufen .

Bei der Reaktion eines Komplexkations A^+ mit einem nucleophilen Anion B^- ist stets eine Ionenpaarbildung

$$A^+ + B^- \overset{K_o}{\rightleftharpoons} AB$$

dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Substitution

$$AB \xrightarrow{k'} \text{Produkte}$$

vorgelagert . Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k setzt sich aus K_o und k' zusammen . Das Zeitgesetz für eine I_a-Substitution lautet :

$$r = \underbrace{K_o \cdot k'}_{k} \cdot [A^+] [B^-]$$

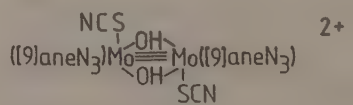
Für eine I_a-Substitution ist k' und somit k von der Natur des eintretenden Nucleophils abhängig .

Sykes et al. haben für die beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ein Verhältnis $\frac{k_{SCN}}{k_{Cl}} = 59$ ermittelt . Für I_a-Substitutionen an andere Übergangsmetallzentren sind Quotienten in der Größenordnung $14 \leq \frac{k_{SCN}}{k_{Cl}} \leq 62$ publiziert worden[70] . Demgegenüber hat

das eintretende Nucleophil kaum einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei I_d-Substitutionen . Für vergleichbare I_d-Substitutionen an andere Übergangsmetallzentren geben Sykes et al. Quotienten in der Größenordnung $0.6 \leq \frac{k_{SCN}}{k_{Cl}} \leq 2$ an .

Außerdem führen Sykes et al. aus, daß für einen I_d-Mechanismus erstens hohe $\Delta H^{\ddagger}$-Werte zu erwarten wären, weil der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine Bindungsbrechung beinhaltet, und zweitens positive $\Delta S^{\ddagger}$-Werte zu erwarten wären, weil im Übergangszustand die Teilchenzahl größer ist . Sykes et al. haben für die Substitutionen an $[\overset{+3}{Mo}(H_2O)_6]^{3+}$ weder hohe $\Delta H^{\ddagger}$-Werte noch hohe positive $\Delta S^{\ddagger}$-Werte berechnet ; auch das spricht für einen I_a-Mechanismus .

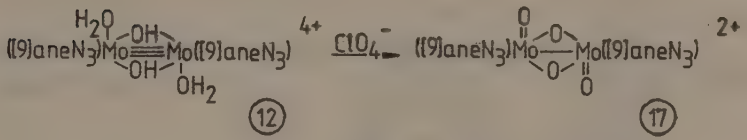
Es wird vermutet, daß auch die Substitution von (12) mit Chlorid nach einem I_a-Mechanismus abläuft . Die berechneten Aktivierungsparameter ($\Delta H^{\ddagger}$ = 51 kJ mol^{-1}; $\Delta S^{\ddagger}$ = -88 J mol^{-1} K^{-1}) sprechen gegen einen I_d-Mechanismus . Um einen I_a-Mechanismus zu beweisen, ist versucht worden, die Reaktion von (12)I_4 mit NaSCN reaktionskinetisch zu untersuchen . Die Löslichkeit des Produkts



ist jedoch zu gering für die Durchführung spektralphotometrischer Messungen . Eine andere Substitutionsreaktion mit Molybdän(III)-1.4.7-Triazacyclononan-Komplexen, die hier weitere Daten liefern könnte, ist derzeit nicht bekannt .

5.2 Die Oxidation von Di-μ-hydroxo-bis(aqua-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))tetraiodid durch Perchlorat

Die Kinetik der Oxidation



(12) (17)

ist unter Reaktionsbedingungen pseudo-erster Ordnung, d.h. mit mindestens zehnfachem Überschuß Perchlorat, spektralphotometrisch bei λ = 525 nm untersucht worden . Die Oxidation läuft quantitativ ab ; als Folgereaktion erscheint die Isomerisierung des entstandenen Molybdän(V)-Zweikernkomplexes (17) zum thermodynamisch stabileren cis-Isomer . Für die Messung der Oxidation ist die Säurekonzentration $[H^+]$ = 0.1 M gewählt worden ; unter diesen Bedingungen verläuft die Oxidation mindestens 20 mal schneller als die säurekatalysierte Isomerisierung des Molybdän(V)-Komplexes . Die Messungen sind bei

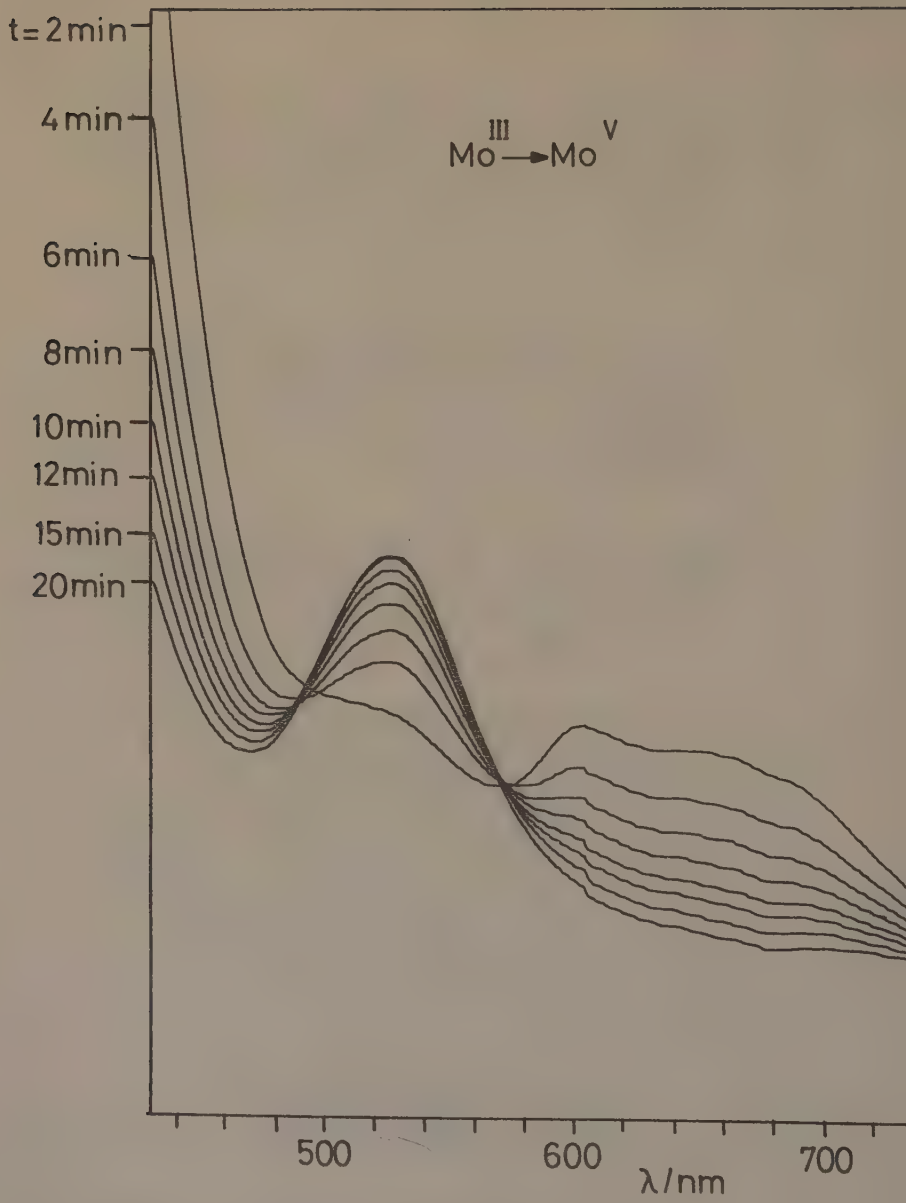


Abb. 5-3 : Scan-Spektrum der Oxidation von ⑫ I_4 mit Perchlorat

294 K, 303 K und 314 K bei der Ionenstärke I = 1.0 M (Leitsalz $NaSO_3CH_3$) durchgeführt worden .

Abbildung 5-3 zeigt das Scan-Spektrum der Oxidation . Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung, k_{obs}, sind in Tabelle 6-2 zusammengefaßt . Abbildung 5-4 zeigt die Darstellung k_{obs} vs $[ClO_4^-]$.

Ergebnisse

Die Geschwindigkeit der Oxidation (12) → (17) ist linear abhängig von der Perchloratkonzentration . Die Steigung der Geraden in der Auftragung k_{obs} vs $[ClO_4^-]$ ergibt gemäß

$$k_{obs} = k \cdot [ClO_4^-]$$

die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k für die Reaktion 2. Ordnung (vgl. Tab. 5-2) . Die Aktivierungs-

$\frac{T}{K}$	$\frac{k}{M^{-1}s^{-1}}$
294	$2.0 \cdot 10^{-3}$
303	$4.7 \cdot 10^{-3}$
314	$11.3 \cdot 10^{-3}$

Tab. 5-2 : Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung für die Oxidation (12) → (17)

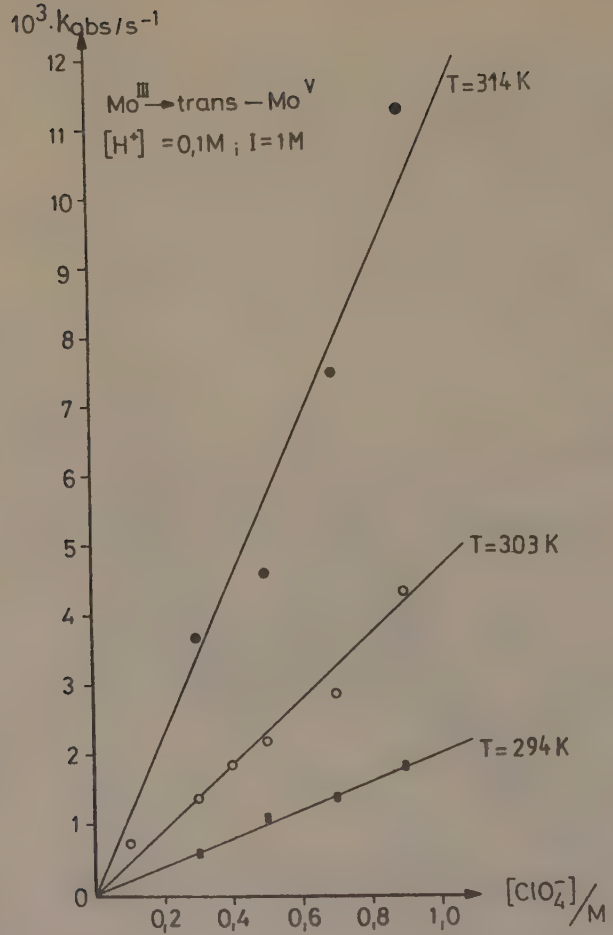


Abb. 5-4 : k_{obs} vs $[ClO_4^-]$ für die Oxidation von (12)I_4

parameter für diese Reaktion sind :

$$\Delta H^{\ddagger} = 64 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -80 \pm 6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration ist nicht festgestellt worden . Dazu sind Messungen im Bereich $0.05 \text{ M} \leq [H^+] \leq 1.0 \text{ M}$ durchgeführt worden .

Diskussion

Die hier beschriebene Reaktion ist die erste Oxidation von Molybdän(III) durch Perchlorat . Trotz seines günstigen Redoxpotentials ($E^0 = +1.34$ V für Cl^-/ClO_4^- im sauren Medium[72]) ist Perchlorat keineswegs ein gutes Oxidationsmittel . Es greift beispielsweise Cr^{2+} oder auch das solvatisierte Elektron nicht an . Demgegenüber wird das schwächere Reduktionsmittel V^{2+} durch ClO_4^- oxidiert . Durch Perchlorat werden bevorzugt Zwei-Elektronen-Oxidationen ausgelöst (z.B. $V^{2+} \rightarrow V^{4+}$) .

H.Taube hat kürzlich die bekannten Oxidationen von Übergangsmetallzentren durch ClO_4^- zusammengefaßt[73] . Er stellt fest, daß dabei grundsätzlich der Transfer eines Sauerstoffatoms vom ClO_4^- zum Metallzentrum stattfindet . Da Oxidationen durch ClO_4^- generell nicht säureabhängig sind, so führt Taube aus, muß das durch einen Zwei-Elektronen-Austausch nach der Gleichung

$$ClO_4^- + 2\ e^- \rightarrow ClO_3^- + O^{2-}$$

formal entstehende Oxoanion durch das Metallzentrum

stabilisiert werden . Daher sind nach Taube nur solche Metallzentren, die eine starke Metall-Oxo-Bindung ausbilden können, geeignet für eine Oxidation durch Perchlorat .

Dieser Überlegung folgend ist untersucht worden, ob die nach der Oxidation in ⑰ koordinierten terminalen Oxoliganden vom ClO_4^- kommen . Zuerst ist dabei an eine Oxidation von ⑫ mit $Cl^{18}O_4^-$ gedacht worden . Folgende Überlegung spricht dagegen : Bei der Reduktion von ClO_4^- entsteht zuerst ClO_3^- . Dieses tauscht im Gegensatz zu ClO_4^- seine Sauerstoffatome in H_2O relativ schnell aus[73] ; nach verhältnismäßig kurzer Zeit läge kein vollständig markiertes $Cl^{18}O_3^-$ mehr vor . Die erwartete ^{18}O-Markierung an ⑰ käme möglicherweise nur in geringem Ausmaß zustande, weil auch ClO_3^-, ClO_2^- und ClO^- als Oxidationsmittel wirken . Bei dieser Reaktion wird ClO_4^- bis zum Cl^- reduziert .

Die Oxidation ⑫ → ⑰ ist jedoch auch mit molekularem Sauerstoff möglich . Es ist nicht bekannt, nach welchem Mechanismus diese Reaktion abläuft . Für die O_2-Oxidation ist ein Markierungsexperiment folgendermaßen durchgeführt worden : 0.5 g ⑫I_4 wurden in Argon-Schutzatmosphäre unter leichtem Erwärmen bis auf 40°C in 20 ml H_2O gelöst . Diese Lösung wurde in einen Kolben überführt, der reines $^{18}O_2$ enthielt . Nach 5 min Schütteln färbte sich die Lösung rot, durch Zugabe von 18 g NaI wurden 0.5 g Produkt ausgefällt .

Durch Infrarotspektroskopie ist festgestellt worden, daß der entstandene Molybdän(V)-Komplex kein ^{18}O enthielt . Beim Einbau von ^{18}O hätte die Mo=O Valenzschwingung um den Faktor $f = \sqrt{\frac{18}{16}} = 1.06$ zu niederen Wellenzahlen verschoben werden müssen ⊛ . Es war keine Verschiebung der Mo=O Valenzschwingung festzustellen .

Vergleicht man die Aktivierungsparameter für die Substitution von (12) mit Chlorid und die Oxidation von (12) mit Perchlorat, so stellt man eine gute Übereinstimmung fest (vgl. Tab. 5-3) . Nach der Eyring-Theorie kann man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten direkt vergleichen :

$$\frac{k_{Subst.}}{k_{Ox.}} = \frac{\exp\left(-\Delta H^{\neq}_{Subst.}/RT\right) \cdot \exp\left(\Delta S^{\neq}_{Subst.}/R\right)}{\exp\left(-\Delta H^{\neq}_{Ox.}/RT\right) \cdot \exp\left(\Delta S^{\neq}_{Ox.}/R\right)}$$

$$= \frac{\exp\left(-51000/8.31 \cdot 298\right) \cdot \exp\left(-88/8.31\right)}{\exp\left(-64000/8.31 \cdot 298\right) \cdot \exp\left(-80/8.31\right)}$$

$$= 73 \quad \text{(bei 298 K)}$$

⊛ Die Grundgleichung des harmonischen Oszillators lautet[74] :

$$\frac{1}{t} = \nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K_B}{m}} \qquad (K_B = \text{Boltzmann-Konstante})$$

$$\Rightarrow \frac{\nu(^{16}O)}{\nu(^{18}O)} = \frac{2\pi}{2\pi}\sqrt{\frac{K_B \cdot 18}{16 \cdot K_B}} = \sqrt{\frac{18}{16}}$$

	Substitution	Oxidation
$\Delta H^{\ddagger}/_{kJ\ mol^{-1}}$	51 ± 3	64 ± 2
$\Delta S^{\ddagger}/_{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$	-88 ± 13	-80 ± 6

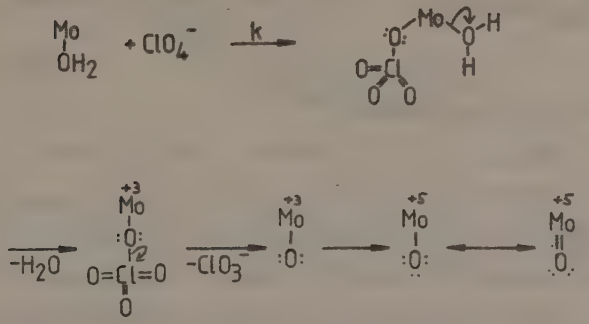
Tab. 5-3 : Vergleich der Aktivierungsparameter für die Oxidation (12) I_4 + ClO_4^- und die Substitution (12) I_4 + 2 Cl^-

Wie bereits erwähnt (vgl. Kap. 5.1) haben A.G.Sykes et al. die Substitutionen von $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ mit Chlorid und Thiocyanat reaktionskinetisch untersucht und dabei das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $\frac{k_{SCN}}{k_{Cl}}$ = 59 (bei 298 K) bestimmt[70] . Dieser Unterschied wird von Sykes et al. damit erklärt, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für eine Substitution nach dem I_a-Mechanismus stets erheblich vom eintretenden Nucleophil beeinflußt werden (vgl. Kap. 5.1) .

Es wird angenommen, daß die Substitution des Perchlorats an das Molybdän(III)-Zentrum in (12) nach einem I_a-Mechanismus der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidation (12) → (17) ist . Dafür spricht, daß die Aktivierungsparameter für die Substitution von (12) I_4 mit Chlorid und für die Oxidation von (12) I_4 mit Perchlorat sehr ähnlich sind und das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_{Subst.}}{k_{Ox.}}$ = 73 (bei 298K)

durch den Einfluß des eintretenden Nucleophils bei der I_a-Substitution erklärt werden kann . Eine Rückreaktion analog zu der bei der Chlorid-Substitution von $12\ I_4$ gefundenen findet bei der Perchlorat-Oxidation nicht statt, weil der Substitution schnell eine irreversible Oxidation folgt .

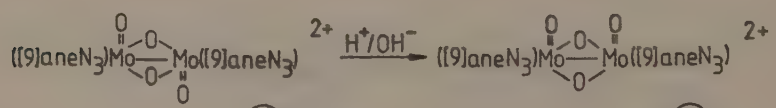
Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Oxidation (12) → (17) mit molekularem Sauerstoff, einem reinen Elektronenacceptor, nach einem anderen Mechanismus verläuft als die Oxidation mit dem Atomtransfer-Oxidationsmittel ClO_4^- . Unter dieser Voraussetzung gilt das mit $^{18}O_2$ durchgeführte Markierungsexperiment für die Perchlorat-Oxidation nicht . Für die Oxidation von (12) mit ClO_4^- kann dann der folgende mögliche Mechanismus vorgeschlagen werden :



Zuerst wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ClO_4^- an das Molybdän(III)-Zentrum substituiert. Nach Abspaltung von H_2O und ClO_3^- entsteht als hochreaktives Intermediat ein Molybdän(III)-Zentralatom mit einem Elektronensextett-Sauerstoff als Liganden, der die Elektronen vom Molybdän abzieht und das Zentralatom oxidiert.

5.3 Die trans-cis-Isomerisierung von Di-μ-oxo-bis-(oxo-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(V))diiodid

Das Produkt der Oxidation von $([9]aneN_3)\overset{+3}{Mo}(H_2O)(\mu\text{-}OH)_2\overset{+3}{Mo}(H_2O)([9]aneN_3)^{4+}$, trans- $([9]aneN_3)MoO(\mu\text{-}O)_2MoO([9]aneN_3)^{2+}$, isomerisiert sowohl in Gegenwart von Säure als auch von Base zum cis-Isomer.



(17) (18)

Sowohl die säure- als auch die baseinduzierte Reaktion sind kinetisch untersucht worden.

a) Die Isomerisierung im sauren Medium

Die Reaktion ist unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung, d.h. bei mindestens zehnfachem Säureüberschuß, in perchlorsaurem Medium spektralphotometrisch verfolgt worden (λ = 525 nm). Bei der Ionenstärke I = 1.0 M

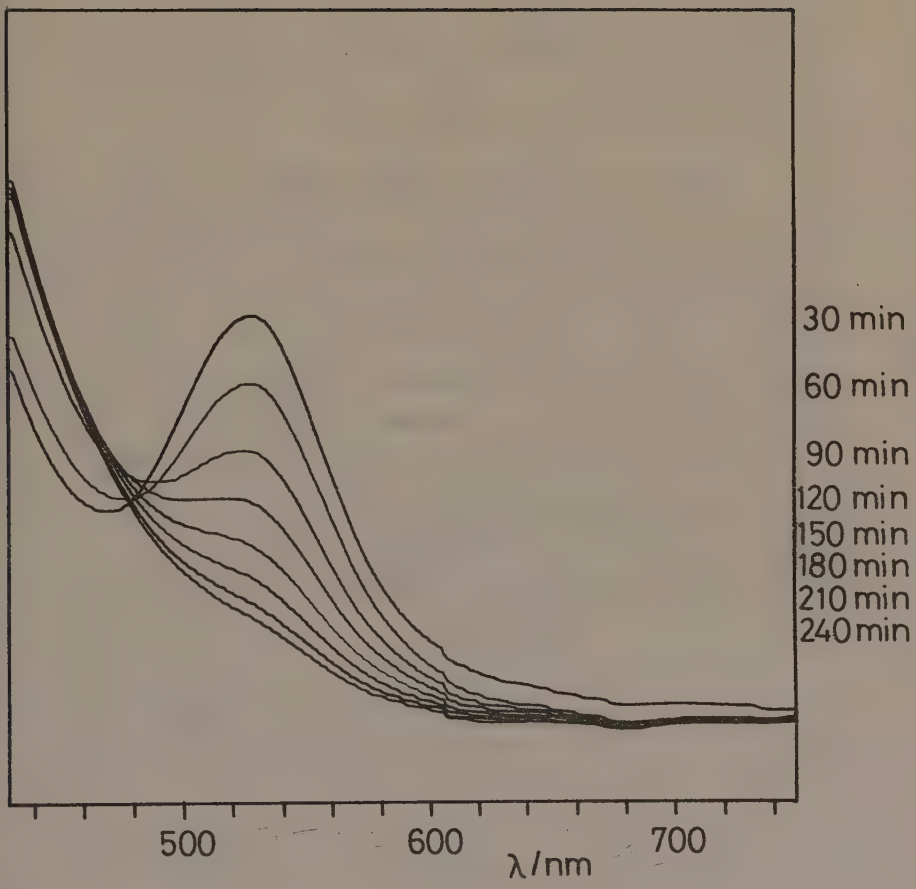


Abb. 5-5 : Scan-Spektrum für die säurekatalysierte Isomerisierung ⑰ → ⑱

(Leitsalz $NaSO_3CH_3$) sind Messungen bei 294 K, 303 K und 314 K aufgenommen worden . Abbildung 5-5 zeigt das Scan-Spektrum dieser Reaktion . Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung, k_{obs} , sind in Tabelle 6-3 wiedergegeben . Abbildung 5-6 zeigt die Autragung von k_{obs} vs $[H^+]$.

b) Die Isomerisierung im basischen Medium

Unter Reaktionsbedingungen pseudo-erster Ordnung, d.h. bei mindestens zehnfachem Überschuß an Hydroxidionen, ist diese Reaktion bei λ = 525 nm spektralphotometrisch verfolgt worden . Bei der Ionenstärke I = 1.0 M (Leitsalz $LiSO_3CH_3$) sind Messungen bei 283 K, 295 K und 304 K aufgenommen worden . Die Reaktion ist zu schnell, um mit den vorhandenen Mitteln ein Scan-Spektrum aufzunehmen . Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung, k_{obs} , sind in Tabelle 6-4 zusammengefaßt . Abbildung 5-7 gibt die Auftragung k_{obs} vs $[OH^-]$ wieder .

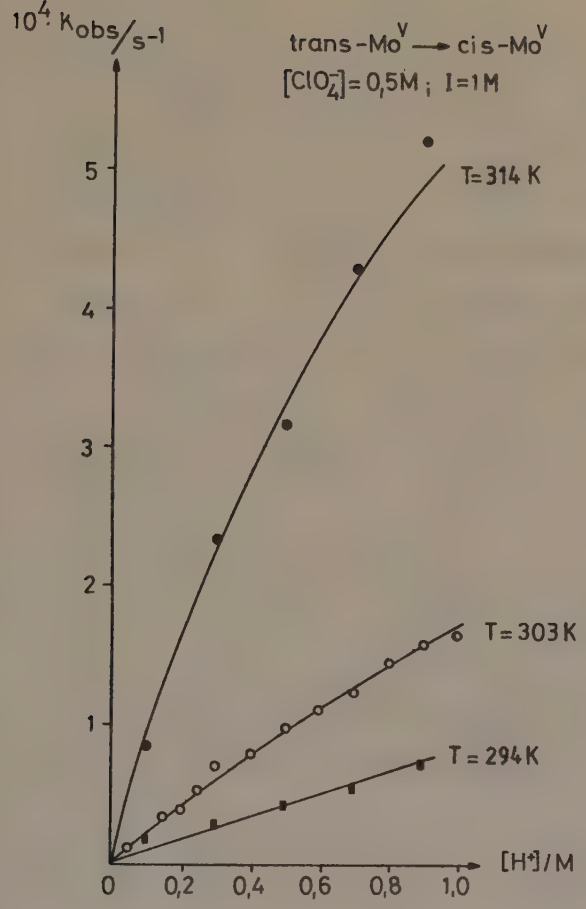


Abb. 5-6 : k_{obs} vs $[H^+]$ für die säurekatalysierte Isomerisierung (17) → (18)

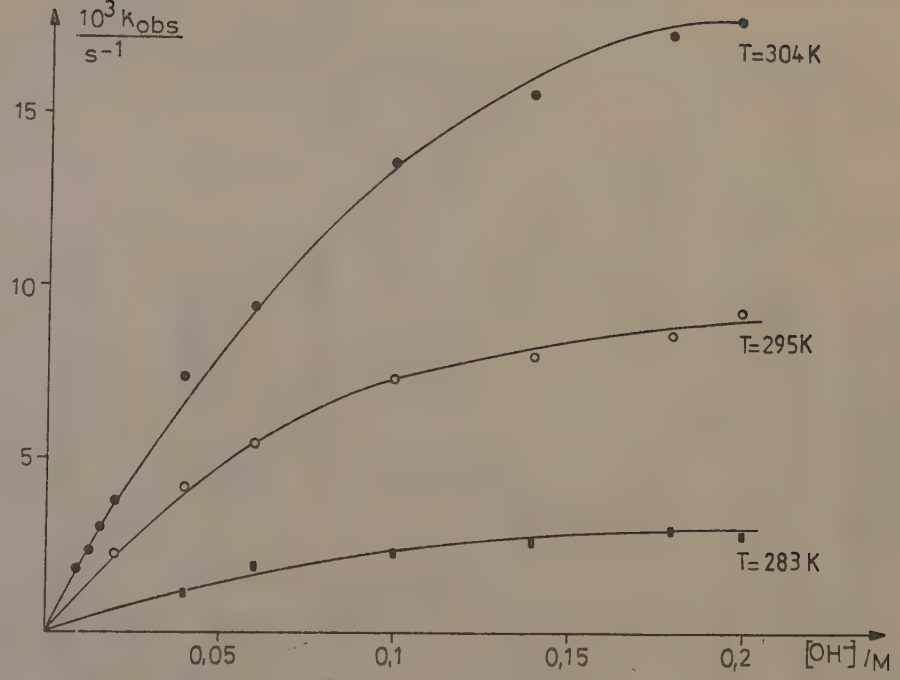


Abb. 5-7 : k_{obs} vs $[OH^-]$ für die basekatalysierte Isomerisierung (17) → (18)

Ergebnisse

Der Kurvenverlauf in den Auftragungen k_{obs} vs $[H^+]$ bzw. k_{obs} vs $[OH^-]$ läßt darauf schließen, daß der Isomerisierungsreaktion ein Protonierungs- bzw. OH^--Substitutionsgleichgewicht vorgelagert ist[75] .

Das bedeutet für die säurekatalysierte Reaktion :

$$\textcircled{17}H \rightleftharpoons \textcircled{17} + H^+ \qquad K_{eq1} = \text{Gleichgewichtskonstante}$$

$$\textcircled{17}H + A \rightarrow \text{Produkte} \qquad k_1 = \text{Geschwindigkeitskonstante}$$

Wenn nur die protonierte Form $\textcircled{17}H$ in der säurekatalysierten Reaktion reagiert, gilt die folgende Näherung[75] :

$$k_{obs} = k_1(1 + K_{eq1}[H^+]^{-1})^{-1}$$

$$k_{obs}^{-1} = k_1^{-1}(1 + K_{eq1}[H^+]^{-1})$$

Die Auftragung k_{obs}^{-1} vs $[H^+]^{-1}$ (vgl. Abb. 5-8) ergibt eine Gerade . Der Ordinatenabschnitt ist der Kehrwert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung k_1 . Aus der Steigung der Geraden kann die Gleichgewichtskonstante K_{eq1} für die Deprotonierungsreaktion

$$\textcircled{17}H \rightleftharpoons \textcircled{17} + H^+$$

ermittelt werden[75] . Die ermittelten Konstanten sind in Tabelle 5-4 zusammengefaßt .

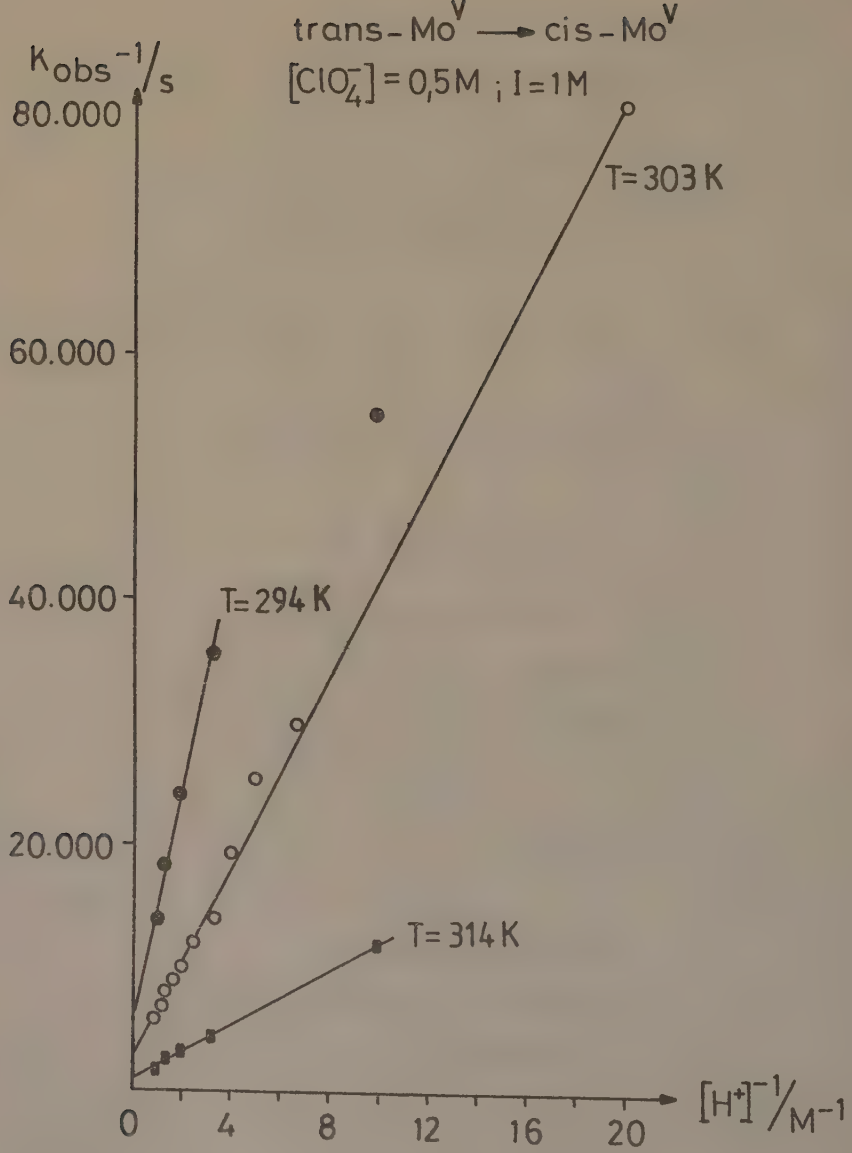


Abb. 5-8 : k_{obs}^{-1} vs $[H^+]^{-1}$ für die säurekatalysierte Isomerisierung (17) → (18)

T / K	k_1 / $s^{-1}\ M^{-1}$	K_{eq1} / M
294	$2.4 \cdot 10^{-4}$	2.3
303	$6.4 \cdot 10^{-4}$	2.8
314	$1.4 \cdot 10^{-3}$	1.5

Tab. 5-4 : Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und Gleichgewichtskonstanten K_{eq1} für die säurekatalysierte Isomerisierung ⑰ → ⑱

Völlig analog gilt für die basekatalysierte Reaktion :

⑰OH ⇌ ⑰ + OH^- K_{eq2} = Gleichgewichtskonstante

⑰OH + A → Produkte k_2 = Geschwindigkeitskonstante

$$k_{obs} = k_2(1 + K_{eq2}[OH^-]^{-1})^{-1}$$

$$k_{obs}^{-1} = k_2^{-1}(1 + K_{eq2}[OH^-]^{-1})$$

Aus der Auftragung k_{obs}^{-1} vs $[OH^-]^{-1}$ können die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2.Ordnung k_2 und die Gleichgewichtskonstante K_{eq2} ermittelt werden . Die Darstellung k_{obs}^{-1} vs $[OH^-]^{-1}$ für die basekatalysierte Isomerisierung wird in Abbildung 5-9 wiedergegeben . Die ermittelten Konstanten sind in Tabelle 5-5 zusammengefaßt .

Abb. 5-9 : k_{obs}^{-1} vs $[OH^-]^{-1}$ für die basekatalysierte Isomerisierung (17) → (18)

$\frac{T}{K}$	$\frac{k_2}{s^{-1}M^{-1}}$	$\frac{K_{eq2}}{M}$
283	0.0036	0.05
295	0.015	0.11
304	0.037	0.16

Tab. 5-5 : Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 und Gleichgewichtskonstanten K_{eq2} für die basekatalysierte Isomerisierung (17) → (18)

Es sind die folgenden Aktivierungsparameter errechnet worden :

a) für die <u>säurekatalysierte Reaktion</u> :

$$\Delta H^{\ddagger} = 64 \pm 8.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -96 \pm 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

b) für die <u>basekatalysierte Reaktion</u> :

$$\Delta H^{\ddagger} = 77 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -18.5 \pm 8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Diskussion

Dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der säurekatalysierten Isomerisierung (17) → (18) ist ein Gleichgewicht

$$(17)H \rightleftharpoons (17) + H^+ \qquad (1)$$

vorgelagert, in dem die reaktive Spezies (17)H gebildet wird . Der basekatalysierten Isomerisierung (17) → (18) ist ein analoges Gleichgewicht

$$(17)OH \rightleftharpoons (17) + OH^- \qquad (2)$$

vorgelagert, in dem die reaktive Spezies (17)OH gebildet wird . Aus den Messungen der Gleichgewichtskonstanten K_{eq1} und K_{eq2} geht hervor, daß im Gleichgewicht (2) (17)OH in höherer Konzentration vorhanden ist als (17)H im Gleichgewicht (1) . Das ist eine Erklärung dafür, daß die basekatalysierte Isomerisierung wesentlich schneller abläuft als die säurekatalysierte Isomerisierung . Der für die deutlich schnellere basekatalysierte Isomerisierung verantwortliche Haupteffekt ist jedoch die Tatsache, daß k_2 wesentlich größer ist als k_1 .

Für das Gleichgewicht (1) wird keine signifikante Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_{eq1} festgestellt . Im Gleichgewicht (2) wird jedoch die Gleichgewichtskonstante K_{eq2} mit steigender Temperatur größer . Damit ist es möglich, die thermodyna-

mischen Daten für das Gleichgewicht

$$\textcircled{17}OH \rightleftharpoons \textcircled{17} + OH^- \qquad (2)$$

nach van't Hoff zu berechnen .

$$\lg \frac{K_{eq2}(T_{II})}{K_{eq2}(T_I)} = \frac{\Delta H^0}{2.303 \cdot R}\left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}}\right)$$

$$\Delta H^0 = \frac{\lg\left(\frac{K_{eq2}(T_{II})}{K_{eq2}(T_I)}\right) 2.303 \cdot R}{\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}}}$$

$$= \frac{\lg\left(\frac{0.16}{0.05}\right) \cdot 2.303 \cdot 8.31}{283^{-1} - 304^{-1}} \quad \frac{J\ K}{mol\ K}$$

$$\Delta H^0 = 39.6 \ kJ\ mol^{-1}$$

Für T = 294 K ergibt sich gemäß $\Delta G^0 = - RT \cdot \ln K_{eq2}$:

$$\Delta G^0 = -8.31 \cdot 294 \cdot \ln 0.11 \quad \frac{J\ K}{mol\ K}$$

$$\Delta G^0 = 5.4 \ kJ\ mol^{-1}$$

Bei derselben Temperatur erhält man nach $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{-T} = \frac{5.4 - 39.6}{-294} \quad \frac{kJ}{mol\ K}$$

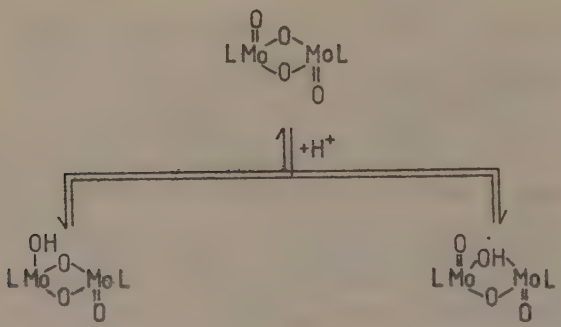
$$\Delta S^0 = 116 \ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$$

Auch diese Daten belegen, daß im Gleichgewicht (2) ^{17}OH im Überschuß vorhanden ist .

Angesichts der Tatsache, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der säure- bzw. basekatalysierten Isomerisierung keine Protonen bzw. Hydroxidionen beteiligt sind, können die folgenden Mechanismen vorgeschlagen werden (L = 1.4.7-Triazacyclononan) :

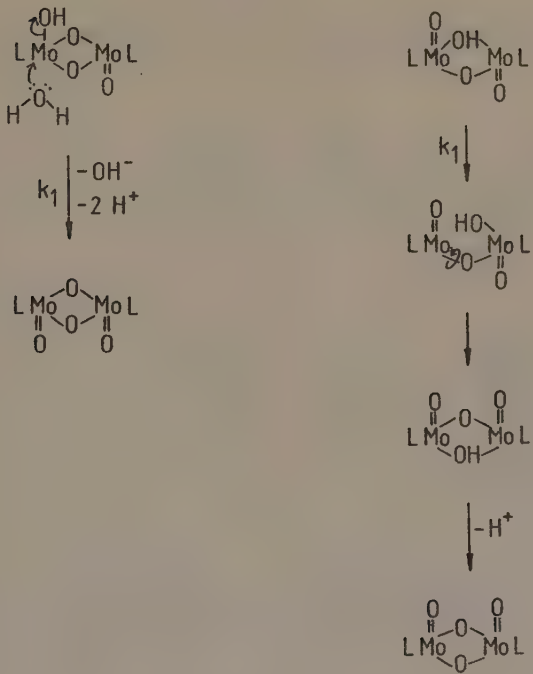
Säurekatalysierte Reaktion

Im vorgelagerten Gleichgewicht wird entweder ein terminaler Oxoligand oder ein Brücken-Oxoligand protoniert .



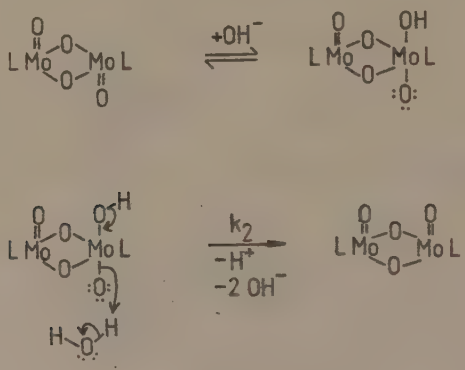
Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt folgt entweder die Koordination eines Wassermoleküls und Verdrängung von OH^- oder das Aufbrechen der Mo-OH Brückenbindung

mit anschließender Isomerisierung :



Basekatalysierte Reaktion

Denkbar ist eine Substitution von OH^- im vorgelagerten Gleichgewicht, der im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Abspaltung eines Protons und des alten Oxoliganden folgt .



Dieser für die basekatalysierte Isomerisierung vorgeschlagene Mechanismus setzt eine spezifische OH^--Katalyse voraus . Diese Annahme ist nicht belegt worden ; die Isomerisierung ist nicht mit anderen Basen in nichtwäßrigem Medium untersucht worden .

6. Experimenteller Teil

6.1 Darstellung der Molybdänkomplexe

Oxo-sulfido-bis(piperidin-N-oxid(1-))molybdän(VI) (1)

$MoOS(ONC_5H_{10})_2$

3 g $MoO_2(ONC_5H_{10})_2$[5] wurden in 200 ml Toluol gelöst . Nach Zugabe von 40 g $CaCl_2$ wurde unter Rühren 4 h bei Raumtemperatur H_2S-Gas eingeleitet . Die Lösung wurde dann vom $CaCl_2$ abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen . Anschließend wurde die in $CHCl_3$ gelöste Substanz an 60 g silanisiertem Kieselgel 60 (Korngröße 0.063 - 0.2 mm) mit Laufmittel $CHCl_3$ chromatographiert . Dabei wurde die erste, violette, Fraktion verworfen und die zweite, gelbe, Fraktion isoliert . Daraus wurde nach Entfernung des Lösungsmittels gelbes Produkt erhalten .

Disulfido-bis(piperidin-N-oxid(1-))molybdän(VI) (2)

$MoS_2(ONC_5H_{10})_2$

3 g $MoO_2(ONC_5H_{10})_2$[5] wurden in 200 ml Toluol gelöst . Nach Zugabe von 40 g $CaCl_2$ wurde unter Rühren bei 60°C eine Stunde H_2S-Gas eingeleitet . Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wurde erneut eine Stunde bei 60°C H_2S-Gas eingeleitet und weitere 5 h bei Raumtemperatur gerührt . Die tiefrote Lösung wurde vom $CaCl_2$ abfiltriert, am Rotationsverdampfer auf 30 ml eingeengt und dann an 80 g Aluminiumoxid (neutral, Aktivitäts-

stufe II - III) mit Laufmittel Toluol chromatographiert . Die erste, rotviolette, Fraktion wurde isoliert ; das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen . Es wurden dunkelrote Kristalle erhalten .

Disulfido-bis(N,N-diethylhydroxylamido(1-))molybdän(VI)[5], $MoS_2(ONEt_2)_2$,
wurde analog zu Verbindung (2) ausgehend von $MoO_2(ONEt_2)_2$ dargestellt .

Oxo-selenido-bis(piperidin-N-oxid(1-))molybdän(VI) (3)
$MoOSe(ONC_5H_{10})_2$

3 g $MoO_2(ONC_5H_{10})_2$[5] wurden in 200 ml Toluol gelöst . Nach Zugabe von 40 g $CaCl_2$ wurde die Mischung 30 min mit trockenem Stickstoff durchspült, um Sauerstoff zu entfernen . Anschließend wurde bei Raumtemperatur 4 h H_2Se [76] eingeleitet ;dabei färbte sich die Lösung tiefdunkelrot und später schwarz . Es wurde erneut 30 min mit Stickstoff gespült, um nicht umgesetztes H_2Se zu entfernen . Die Lösung wurde vom $CaCl_2$ abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen . Das Produktgemisch wurde in $CHCl_3$ gelöst und unter N_2-Schutzgas an 100 g Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe II - III) mit Laufmittel $CHCl_3$ chromatographiert . Die erste, gelb-rote, Fraktion war reines $MoOSe(ONC_5H_{10})_2$. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im N_2-Strom

wurden dunkelrote Kristalle erhalten .

Das Produkt ist luftempfindlich . In Lösung ($CHCl_3$, Toluol) ist der Komplex etwa 1-2 h haltbar ; die Kristalle - aufbewahrt im Vakuumexsikkator über P_2O_5 - zeigten nach drei Wochen deutliche Zersetzung .

Oxo-selenido-bis(N,N-diethylhydroxylamido(1-))molybdän(VI), ④

$MoOSe(ONEt_2)_2$,

wurde ausgehend von $MoO_2(ONEt_2)_2$[5] völlig analog zu der für ③ angegebenen Arbeitsvorschrift dargestellt . Auch ④ ist luftempfindlich .

Dioxo-bis(N-methyl-, N-hydroxy-, N'-ethyl-harnstoff(1-))- ⑤

molybdän(VI) Dihydrat

$MoO_2(ON(CH_3)C(NHEt)O)_2 \cdot 2\ H_2O$

1 g $MoO_2(ONHCH_3)_2$[5] wurde in 50 ml Toluol suspendiert und nach Zugabe von 1.5 g Ethylisocyanat 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Suspension gelb färbte . Nach dem Abfiltrieren wurde der gelbe Feststoff zunächst mit einer Mischung aus gleichen Teilen Ether und Ethanol, dann mit Ether gewaschen und an der Luft getrocknet .

Dioxo-bis(N-methyl-, N-hydroxy-, N'-phenyl-harnstoff(1-))- ⑥
molybdän(VI) Trihydrat

$MoO_2(ON(CH_3)C(NHPh)O)_2 \cdot 3\ H_2O$

1 g $MoO_2(ONHCH_3)_2$ [5] wurde in 50 ml Toluol suspendiert . Nach Zugabe von 1.5 g Phenylisocyanat wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt . Dabei färbte sich die Suspension gelb . Nach dem Abfiltrieren wurde der Feststoff zunächst mit einer Mischung aus gleichen Teilen Ether und Ethanol, anschließend mit Ether gewaschen und an der Luft getrocknet .

Dioxo-bis(N-methyl-,N-hydroxy-, N'-tert.Butyl- ⑦
harnstoff(1-))molybdän(VI)

$MoO_2(ON(CH_3)C(NHtBu)O)_2$

Methode 1 :

1 g $MoO_2(ONHCH_3)_2$ [5] wurde in 40 ml $CHCl_3$ suspendiert und nach Zugabe von 4 g tert.Butylisocyanat 24 h bei Raumtemperatur gerührt . Dabei färbte sich die Suspension gelb . Der Feststoff wurde abfiltriert, mit einer Mischung aus gleichen Teilen Ether und Ethanol, anschließend mit Ether gewaschen und an der Luft getrocknet .

Methode 2 :

1 g $MoO_2(ONHCH_3)_2$ [5], 3 g N-Methylhydroxylamin-Hydrochlorid und 4 g tert.Butylisocyanat wurden in 30 ml H_2O suspendiert und unter Rühren 30 min auf 80°C erhitzt . Der entstandene gelbe Feststoff wurde abfil-

triert und wie in Methode 1 beschrieben gewaschen und getrocknet .

Tri-chloro-(1.4.7-Triazacyclononan)molybdän(III) (8)

$MoCl_3([9]aneN_3)$

Unter Argon-Schutzatmosphäre wurde 1 g $(NH_4)_2[MoCl_5H_2O]$[39] in 20 ml trockenem Dimethylformamid suspendiert . Die äquimolare Menge 1.4.7-Triazacyclononan (0.4 g) wurde in 6 ml absolutem Ethanol hinzugegeben, dann wurde unter Argon-Schutzgas 4 h bei 60°C gerührt .Dabei fiel grüngelber Feststoff, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und unter Argon-Atmosphäre getrocknet wurde .

Di-μ-hydroxo-μ-carbonato-bis(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))diiodid Hydrat (9) $I_2 \cdot H_2O$

$[([9]aneN_3)Mo(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}CO_3)Mo([9]aneN_3)]I_2 \cdot H_2O$

Unter Argon-Schutzatmosphäre wurden 3 g (8) und 1.2 g $NaHCO_3$ in 35 ml H_2O suspendiert . Beim Erhitzen auf 80°C bildete sich eine tiefdunkelgrüne klare Lösung, zu der 18 g NaI gegeben wurden . Bei +2°C fiel über Nacht grüner Feststoff . Das Produkt wurde abfiltriert, zuerst mit einer Mischung aus gleichen Teilen Ether und Ethanol, dann mit Ether gewaschen und unter Argon

getrocknet .

Bei Verwendung von Na_2CO_3 anstelle von $NaHCO_3$ entstand dasselbe Produkt .

Anstelle des Iodids konnten auch das Bromid und das Tetrafluorborat durch Zugabe von NaBr oder $NaBF_4$ hergestellt werden .

Di-μ-hydroxo-μ-acetato-bis(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))triiodid Hydrat (10) $I_3 \cdot H_2O$

$[([9]aneN_3)Mo(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}CH_3COO)Mo([9]aneN_3)]I_3 \cdot H_2O$

In einer Lösung von 5 g Natriumacetat in 35 ml H_2O wurden unter Argon-Schutzgas 0.5 g (8) suspendiert und auf 70°C erhitzt, wobei sich eine klare grüne Lösung bildete . Nach Zugabe von 20 g festem NaI, das sich unter Rühren leicht auflöste, fielen über Nacht grüne Kristalle, die abfiltriert, je einmal mit Ethanol und Ether gewaschen und unter Argon getrocknet wurden .

Di-μ-hydroxo-μ-formiato-bis(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))triiodid (11) I_3

$[([9]aneN_3)Mo(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}HCOO)Mo([9]aneN_3)]I_3$

Unter Argon-Schutzatmosphäre wurde 0.5 g (9) I_2 in 25 ml 0.5 N Ameisensäure suspendiert . Die Substanz löste sich völlig durch einstündiges Rühren bei Raumtemperatur . Nach 4 h Rühren wurden 5 g NaI hinzugegeben, worauf sofort grüner Feststoff ausfiel . Dieser

wurde abfiltriert, zuerst mit einer Mischung aus gleichen Teilen Ethanol und Ether, dann mit Ether gewaschen und unter Argon getrocknet .

Di-μ-hydroxo-bis(aqua-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))tetraiodid ⑫I_4

$[([9]aneN_3)Mo(H_2O)(\mu\text{-}OH)_2Mo(H_2O)([9]aneN_3)]I_4$

Unter Argon-Schutzgas wurden 0.5 g ⑨I_2 5 h bei Raumtemperatur in 30 ml 0.5 M Methansulfonsäure gerührt . Dabei löste sich schon nach 30 min alles zu einer grünen Lösung . Auf Zugabe von 15 g NaI fiel sofort grüner Feststoff, der abfiltriert, mit Ethanol und mit Ether gewaschen und unter Argon getrocknet wurde .

Durch Auflösen in heißem Wasser (70°C) und Zugabe von $NaBF_4$ konnte das Tetrafluorboratsalz rein erhalten werden .

Di-μ-hydroxo-bis(chloro-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))diiodid ⑬I_2

$[([9]aneN_3)MoCl(\mu\text{-}OH)_2MoCl([9]aneN_3)]I_2$

Unter Argon-Schutzgasatmosphäre wurde 0.5 g ⑨I_2 in 30 ml 0.5 N Salzsäure gelöst . Die grüne Lösung wurde bei Raumtemperatur 6 h gerührt . Auf Zugabe von 5 g NaI fiel grüner Feststoff, der abfiltriert, mit einer Mischung aus gleichen Teilen Ethanol und Ether

und mit Ether gewaschen und unter Argon-Schutzgas getrocknet wurde .

Einkristalle wurden durch zweitägiges Stehenlassen der Reaktionslösung ohne NaI-Zugabe erhalten .

μ-Hydroxo-di-μ-thiophenolato-bis(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))triiodid ⑭I_3

$[([9]aneN_3)Mo(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}SPh)_2Mo([9]aneN_3)]I_3$

Zu 15 ml H_2O und 5 ml Thiophenol wurde unter Argon-Schutzgas 0.8 g ⑫I_4 gegeben . Die Suspension wurde 14 h auf 70°C erhitzt . Dabei fiel ein gelbbrauner Feststoff, der abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen und unter Argon getrocknet wurde .

Di-μ-hydroxo-bis(hydroxo-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))diiodid ⑮I_2

$[([9]aneN_3)MoOH(\mu\text{-}OH)_2MoOH([9]aneN_3)]I_2$

5 ml N,N-Dimethylhydrazin wurden in 15 ml H_2O gegeben, dazu kam unter Argon-Schutzgas 0.8 g ⑫I_4 . Es entstand eine tiefdunkelgrüne Lösung, die 6 h bei Raumtemperatur gerührt wurde . Nach Zugabe von 10 g NaI fiel über Nacht bei +2°C ein sehr oxidationsempfindlicher blaßgrüner Feststoff . Dieser wurde unter Argon-Schutzatmosphäre abfiltriert, mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Ethanol und Ether und mit Ether gewaschen und unter Argon getrocknet .

Di-μ-hydroxo-bis(thiocyanato-1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(III))dithiocyanat ⑯ $(SCN)_2$

$[([9]aneN_3)MoSCN(\mu\text{-}OH)_2MoSCN([9]aneN_3)](SCN)_2$

3 g NaSCN wurden in 10 ml H_2O gelöst und unter Argon-Schutzatmosphäre mit 0.5 g ⑫ I_4 versetzt . Die entstehende grüne Suspension wurde 4 h auf 70°C erwärmt und anschließend auf +2°C gekühlt . Der über Nacht gefallene grüne Niederschlag wurde abfiltriert und aus möglichst wenig heißem Wasser unter Zugabe von NaSCN umkristallisiert . Das Produkt wurde abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen und unter Argon getrocknet .

Di-μ-oxo-trans-dioxo-bis(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(V))diiodid[55] ⑰ I_2

$[([9]aneN_3)MoO(\mu\text{-}O)_2MoO([9]aneN_3)]I_2$

Unter Argon-Schutzgas wurde 1 g ⑨ I_2 in 35 ml 0.2 N Perchlorsäure gegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt . Dabei entstand eine dunkelrote Lösung, aus der über Nacht bei +2°C tiefdunkelrote, fast violette stäbchenförmige Kristalle auskristallisierten .

Di-μ-oxo-cis-dioxo-(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(V))diiodid[38] ⑱I_2

$[([9]aneN_3)MoO(\mu\text{-}O)_2MoO([9]aneN_3)]I_2$

0.5 g ⑨I_2 wurden in 30 ml 1 N Perchlorsäure suspendiert und 4 h bei 50°C gerührt. Dabei bildete sich gelber Feststoff. Nach Zugabe von 5 g NaI und Abkühlung bis auf 0°C wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert und mit Ethanol und Ether gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus einer wäßrigen Lösung, deren pH mit Ammoniumacetat und Essigsäure genau auf 6.6 eingestellt worden war, unter Erhitzen umkristallisiert.

⑱$(SCN)_2 \cdot KSCN$ wurde durch Umkristallisieren von ⑱I_2 in H_2O unter Erwärmen bis auf 50°C und Hinzufügen von KSCN erhalten.

6.2 Durchführung und Auswertung der reaktionskinetischen Messungen

6.2.1 Apparatives

Während der Reaktionen ist die Konzentrationsänderung spektralphotometrisch verfolgt worden . Dazu diente ein Spektralphotometer Unicam SP 1700 , dem über ein Interface ein Minicomputer Commodore Pet 4001 angeschlossen war . Die Vorratslösungen sind mit Hilfe eines Thermostaten Lauda K 4 bzw. eines Kryostaten Haake FK 2 temperaturkonstant gehalten worden ; ebenso wurden die Küvetten thermostatisiert .

Da die Lösungen der benutzten Molybdän(III)-Komplexe luftempfindlich sind, sind bei den Reaktionen mit Molybdän(III) alle Vorratslösungen mindestens 15 min mit Argon durchspült worden, um O_2 zu verdrängen . Dazu wurden die Vorratsgefäße und die Küvetten mit Septumkappen verschlossen . Mittels Injektionsnadeln konnte ein kleiner Argonstrom durch die Lösungen bzw. Küvetten geleitet werden . Die Lösungen wurden mit Injektionsspritzen, die vorher mit Argon gespült worden waren, in die Küvetten überführt . Bei Reaktionen, die länger als 30 min dauerten, sind nach dem Zusammengeben der Lösungen die Septen zusätzlich mit Klebstoff abgedichtet worden .

Bei allen Messungen sind Küvetten mit der Lösungs-Schichtdicke 4 cm verwendet worden .

6.2.2 Auswertung

Alle Messungen sind unter Reaktionsbedingungen pseudo-erster Ordnung durchgeführt worden . Für eine solche Reaktion kann die Reaktionsgeschwindigkeit r über die Abnahme der Konzentration des Ausgangsstoffes X definiert werden .

$$-\frac{dc_X}{dt} = k_{obs} \cdot c_X$$

$$\frac{dc_X}{c_X} = -k_{obs} \cdot dt$$

$$\ln c_X = -k_{obs} \cdot t + \text{const.}$$

Bezeichnet man die Anfangskonzentration des Ausgangsstoffes X zur Zeit t=0 mit x und setzt für die Integrationskonstante ln x ein, so folgt :

$$\ln c_X = -k_{obs} \cdot t + \ln x$$

$$\ln \frac{c_X}{x} = -k_{obs} \cdot t$$

Durch Einbeziehung der Absorption A nach dem Lambert-Beer-Gesetz erhält man :

$$\ln \frac{A_t}{A_0} = -k_{obs} \cdot t \qquad (1)$$

Definiert man die Reaktionsgeschwindigkeit r über die Konzentrationszunahme des Produkts Y, so erhält man ein analoges Ergebnis . Auf der Basis von Gleichung (1) ist

aus den im On-line-Betrieb gesammelten Daten mit Hilfe eines Minicomputers Commodore Pet 4001 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung k_{obs}, die Anfangsabsorption A_0 und die Absorption nach Ende der Reaktion A_∞ bestimmt worden[77].

Für eine einfache quantitativ ablaufende Reaktion 2. Ordnung errechnet man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung k gemäß der Gleichung :

$$k_{obs} = k \cdot [\text{Überschußkomponente}]$$

Nach der Eyring-Theorie werden die Aktivierungsparameter ΔH^* und ΔS^* aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung bestimmt[78].

$$k = \frac{K_B \cdot T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{RT}\right)$$

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung

K_B = Boltzmann-Konstante

h = Planck'sches Wirkungsquantum

R = allgem. Gaskonstante

Durch Einsetzen der Konstanten und Umformung erhält man :

$$\log \frac{K}{T} = 10.32 + \frac{\Delta S^{\neq}}{19.13} - \frac{\Delta H^{\neq}}{19.13 \cdot T} \qquad (2)$$

Gleichung (2) folgend können die Aktivierungsparameter durch Auftragung von $\log \frac{K}{T}$ gegen $\frac{1}{T}$ ermittelt werden. Die Bestimmung dieser Parameter ist mit einem linearen Regressionsprogramm durchgeführt worden[77].

6.2.3 Meßergebnisse

In den folgenden Tabellen sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{obs} für die verschiedenen Reaktionen aufgelistet.

Tabelle 6-1 : k_{obs} für die Substitution

$([9]aneN_3)Mo(H_2O)(\mu\text{-}OH)_2Mo(H_2O)([9]aneN_3)^{4+} + 2\ Cl^- \rightleftharpoons ([9]aneN_3)MoCl(\mu\text{-}OH)_2MoCl([9]aneN_3)^{2+} + 2\ H_2O$

$[⑫I_4] = 1.6 \cdot 10^{-3}$ M

$[H^+] = 0.1$ M

T / K	$[Cl^-]$ / M	k_{obs} / s^{-1}
286	0.05	0.007
286	0.1	0.011
286	0.2	0.016
286	0.3	0.024
286	0.4	0.028
289	0.1	0.017
289	0.2	0.026
289	0.3	0.033
289	0.4	0.044
293	0.1	0.021
293	0.2	0.033
293	0.3	0.045
293	0.4	0.054
293	0.5	0.066
300	0.05	0.023
300	0.1	0.032
300	0.15	0.036
300	0.2	0.050
300	0.25	0.074
300	0.3	0.059
300	0.4	0.087

Tabelle 6-2 : k_{obs} für die Oxidation ⑫ → ⑰

$[⑫I_4] = 3.5 \cdot 10^{-4}$ M

$[H^+] = 0.1$ M

T / K	$[ClO_4^-]$ / M	$10^3 \cdot k_{obs}$ / s^{-1}
294	0.3	0.59
294	0.5	1.07
294	0.7	1.38
294	0.9	1.81
303	0.1	0.72
303	0.3	1.38
303	0.4	1.85
303	0.5	2.18
303	0.7	2.86
303	0.9	4.30
314	0.3	3.67
314	0.5	4.59
314	0.7	7.46
314	0.9	11.25

Tabelle 6-3 : k_{obs} für die säurekatalysierte Isomerisierung ⑰ → ⑱

$[⑰I_2] = 3.5 \cdot 10^{-4}$ M

$[ClO_4^-] = 0.5$ M

T / K	$[H^+]$ / M	$10^5 \cdot k_{obs}$ / s^{-1}
294	0.1	1.82
294	0.3	2.80
294	0.5	4.16
294	0.7	5.43
294	0.9	7.16
303	0.05	1.25
303	0.15	3.36
303	0.2	3.96
303	0.25	5.34
303	0.3	7.10
303	0.4	7.91
303	0.5	9.78
303	0.6	11.06
303	0.7	12.38
303	0.8	14.67
303	0.9	15.94
303	1.0	16.46
314	0.1	8.62
314	0.3	23.3
314	0.5	31.7
314	0.7	43.0
314	0.9	52.4

Tabelle 6-4 : k_{obs} für die basekatalysierte Isomerisierung ⑰ → ⑱

$[⑰I_2] = 3.5 \cdot 10^{-4}$ M

T / K	$[OH^-]$ / M	$10^3 \cdot k_{obs}$ / s^{-1}
283	0.04	1.12
283	0.06	1.89
283	0.1	2.29
283	0.14	2.62
283	0.18	2.96
283	0.2	2.84
295	0.02	2.28
295	0.04	4.19
295	0.06	5.46
295	0.1	7.31
295	0.14	8.00
295	0.18	8.57
295	0.2	9.25
304	0.01	1.76
304	0.013	2.38
304	0.016	3.01
304	0.02	3.80
304	0.04	7.38
304	0.06	9.41
304	0.1	13.53
304	0.14	15.59
304	0.18	17.30
304	0.2	17.70

6.3 Durchführung der magnetischen Messungen

Die magnetischen Messungen sind mit einer Magnetwaage nach dem Faraday-Prinzip durchgeführt worden. Die Meßeinrichtung besteht aus einem Bruker-Forschungsmagneten B-E 1088 mit der kontinuierlich regelbaren Temperiereinheit B VT-1000 und einer elektronischen Mikrowaage 7085 011 Sartorius. Die Probensubstanz hängt im Probengefäß, einem Quarzköcher, an einer Goldkette an der Waage. Sie ist so justiert, daß das Probengefäß in definierter Höhe über den Polschuhen des Magneten schwebt. Waage, Kette und Probe befinden sich in einem evakuierbaren Gehäuse, das von außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Von unten ist eine Heizung in den Probenraum eingeschraubt (vgl. Abb. 6-1).

Nach dem Einbringen der Probe - sie wird durch einen kleinen Elektromotor in den Probenraum hinabgelassen, die Goldkette wird anschließend an die Mikrowaage umgehängt - wird der Probenraum auf ca. 10^{-6} bar evakuiert. Nach dem Abkühlen des Probenraums auf 90 K stellt man einen Stickstoffdruck von 20 mbar zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit ein. Während der Messung wird die Probe um 5 K pro Minute aufgeheizt. Die Feldstärke des angelegten Magnetfeldes beträgt rund 6.5 Kilogauss (0.65 Tesla). Da das erzeugte Magnetfeld inhomogen ist, kann man seine Einwirkung auf

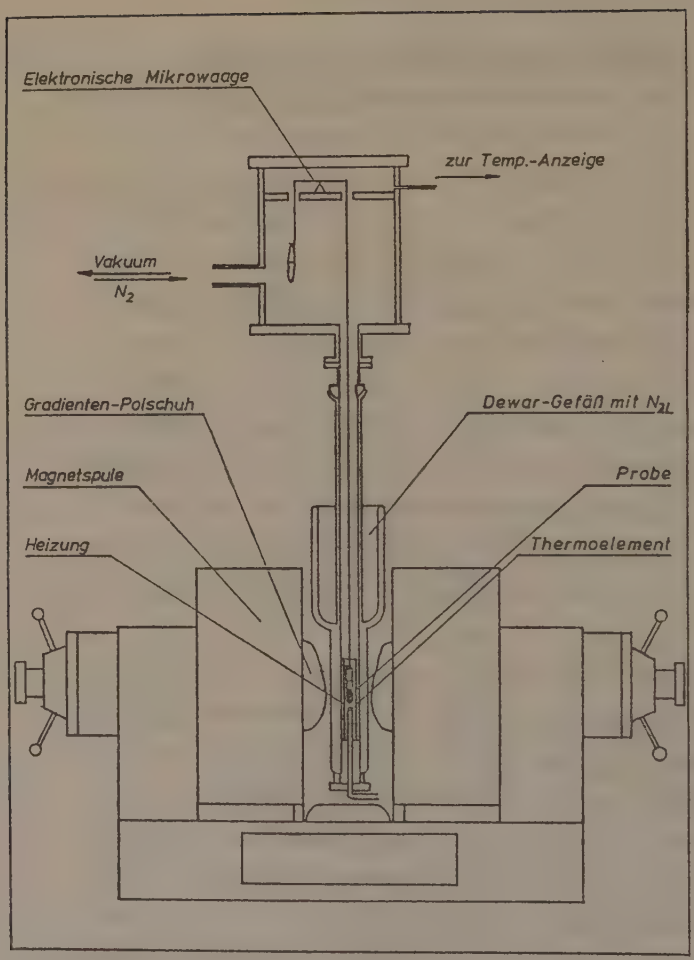


Abb. 6-1 : Magnetwaage nach dem Faraday-Prinzip[79]

die Probe wiegen . Paramagnetische Substanzen werden zu höherer Feldstärke hin angezogen, ihre molare Suszeptibilität χ_M ist positiv, d.h. sie werden auf dieser Waage schwerer . Die Gewichtsveränderung wird in Abhängigkeit von der Temperatur registriert .

Aus der Gewichtsveränderung wird die Kraft des inhomogenen Magnetfeldes auf die Probe ermittelt . Bei definierter Inhomogenität des Magnetfeldes kann man daraus Volumen-, Gramm- und Molsuszeptibilität sowie das effektive magnetische Moment μ_{eff} bestimmen[80] . Die Auswertung der magnetischen Messungen erfolgte durch ein Rechnerprogramm[81] .

6.4 Analysen

6.4.1 Bestimmung von Molybdän[82,83]

Molybdän wurde gravimetrisch als Di-(8-hydroxychinolino)-dioxo-molybdän(VI) bestimmt . Dazu werden etwa 100 mg der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure unter Zugabe einer Spatelspitze $NaJO_4$ gelöst und langsam bis fast zur Trockne eingedampft . Man fügt 50 ml konzentrierte NH_3-Lösung hinzu und dampft die Lösung bis auf ca. 15 ml ein . Mit Wasser wird auf 100 ml aufgefüllt, mit Essigsäure der pH-Wert auf 4.5 eingestellt und mit 10 g Ammoniumacetat gepuffert . Die Lösung wird fast bis zum Sieden erhitzt und heiß mit 5 ml fünfprozentiger Oxinacetatlösung gefällt (5 g 8-Hydroxy-Chinolin in 12 g Eisessig lösen und

mit Wasser auf 100 ml auffüllen .) . Nach ca. 5 min wird die Lösung noch warm durch einen Glasfiltertiegel G 4 filtriert und der Niederschlag mit 10 ml kaltem Wasser gewaschen . Anschließend wird 3 h bei 130°C getrocknet und gewogen .

6.4.2 Bestimmung von C, H, N, S, Se

Die mikroanalytischen Bestimmungen der Elemente C, H, N, S, Se sind im Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, und im Mikroanalytischen Labor des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt worden .

6.4.3 Bestimmung von Cl, Br, I

Die Bestimmungen von Cl, Br, I sind zum Teil im Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, durchgeführt worden . Teilweise sind Cl, Br, I potentiometrisch mit 0.5 N $AgNO_3$-Lösung titriert worden[84] .

Dazu wird die eingewogene Substanz (ca. 50 mg) in 1 ml konzentrierter Salpetersäure gelöst und mit Wasser auf ca. 60 ml verdünnt . Mit Natronlauge stellt man etwa pH 10 ein, anschließend säuert man mit Salpetersäure bis auf pH 1 an . Die saure Lösung wird potentiometrisch titriert .

Zur Titration ist ein Dosimat 655 Metrohm benutzt worden ; die Auftragung der Titrationskurve

E vs V_{AgNO_3} erfolgte durch einen angeschlossenen Potentiographen E 536 Metrohm .

6.4.4 Die Redoxtitration von Di-μ-oxo-trans-dioxo-bis(1.4.7-Triazacyclononan-molybdän(V))dichlorid mit Cer(IV)sulfat(85)

Für die Redoxtitration von ⑰Cl_2 ist gebrauchsfertige 0.1 N Cer(IV)sulfatlösung der Fa. Merck verwendet worden, als Indikator $^1/_{40}$ M Ferroinlösung (Fa. Merck) .

0.4973 g ⑰Cl_2 (Molekulargewicht 585.19) sind in ca. 100 ml Wasser gelöst worden, dazu wurden 3 ml Redoxindikator gegeben . Die Titration mit Cer(IV)sulfatlösung ist bei Raumtemperatur durchgeführt worden . Die Oxidation $\overset{+5}{Mo} \rightarrow \overset{+6}{Mo}$ verlief sehr langsam, d.h. der Farbumschlag des Indikators ging anfangs nach wenigen Minuten wieder zurück . Erst nach ca. 2 Stunden blieb der Farbumschlag des Indikators irreversibel .Verbraucht worden sind 16.5 ml Cer(IV)sulfatlösung, d.h. zwei Äquivalente Cer(IV)lösung pro Mol Komplex (theoretischer Wert : 17.0 ml) .

Da durch Röntgenstrukturanalyse einwandfrei bewiesen ist, daß ein zweikerniger Molybdänkomplex vorliegt,bestätigt das Ergebnis der Redoxtitration die formale Oxidationszahl +5 der Molybdänzentren .

6.4.5 Analysenergebnisse

Sämtliche Analysenergebnisse sind in der folgenden Tabelle 6-5 zusammengefaßt .

Tabelle 6-5 : Analysenergebnisse (in Gewichtsprozent)

Nr.	Verbindung		Mo	C	H	N	S	Se
2	$MoS_2(ONC_5H_{10})_2$	berechnet:	26.48	33.15	6.12	7.73	17.69	- %
	$MoC_{10}H_{20}N_2O_2S_2$	gefunden :	26.1	34.1	5.5	7.8	17.8	- %
3	$MoOSe(ONC_5H_{10})_2$	berechnet:	24.53	30.70	5.15	7.16	-	20.18 %
	$MoC_{10}H_{20}N_2O_3Se$	gefunden :	23.8	30.6	5.0	7.0	-	18.2 %
4	$MoOSe(ONEt_2)_2$	berechnet:	26.13	26.17	5.49	7.63	-	21.51 %
	$MoC_8H_{20}N_2O_3Se$	gefunden :	25.4	26.6	5.6	7.6	-	18.5 %
5	$MoO_2(ON(CH_3)C(NHEt)O)_2 \cdot 2\ H_2O$	berechnet:	24.09	24.13	4.56	14.07	-	- %
	$MoC_8H_{22}N_4O_8$	gefunden :	28.2	23.9	4.5	14.1	-	- %
6	$MoO_2(ON(CH_3)C(NHPh)O)_2 \cdot 3\ H_2O$	berechnet:	18.73	37.51	4.72	10.94	-	- %
	$MoC_{16}H_{24}N_4O_9$	gefunden :	20.3	37.1	4.2	10.3	-	- %
7	$MoO_2(ON(CH_3)C(NHtBu)O)_2$	berechnet:	22.94	34.45	6.27	13.39	-	- %
	$MoC_{12}H_{26}N_4O_6$	gefunden :	23.3	34.6	6.3	13.7	-	- %

(Fortsetzung Tab. 6-5)

Nr.	Verbindung		Mo	C	H	N	Cl	I
8	$MoCl_3L$	berechnet:	28.94	21.74	4.56	12.68	32.08	- %
	$MoC_6H_{15}N_3Cl$	gefunden :	27.5	18.8	4.9	12.7	32.8	- %
9	$[(LMo)_2(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}CO_3)]I_2 \cdot H_2O$	berechnet:	23.51	19.13	4.20	10.30	-	31.10 %
	$Mo_2C_{13}H_{34}N_6O_6I_2$	gefunden :	23.1	18.8	4.1	10.2	-	29.7 %
	$[(LMo)_2(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}CO_3)](BF_4)_2 \cdot 2\ H_2O$	berechnet:	25.49	20.71	4.81	11.15	-	- %
	$Mo_2C_{13}H_{36}N_6O_7B_2F_8$	gefunden :	24.9	20.7	5.1	11.1	-	- %
10	$[(LMo)_2(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}CH_3COO)]I_3 \cdot H_2O$	berechnet:	20.37	17.86	3.96	8.92	-	40.41 %
	$Mo_2C_{14}H_{37}N_6O_5I_3$	gefunden :	18.3	17.4	3.9	8.7	-	39.7 %
11	$[(LMo)_2(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}HCOO)]I_3$	berechnet:	21.08	17.16	3.66	9.23	-	41.83 %
	$Mo_2C_{13}H_{33}N_6O_4I_3$	gefunden :	21.3	16.3	3.9	9.5	-	39.2 %

(L = 1.4.7-Triazacyclononan)

(Fortsetzung Tab. 6-5)

Nr.	Verbindung		Mo	C	H	N	Cl	I	S
12	$[(LMoH_2O)_2(\mu\text{-}OH)_2]I_4$	berechnet:	18.67	14.02	3.53	8.18	-	49.38	- %
	$Mo_2C_{12}H_{36}N_6O_4I_4$	gefunden :	19.2	14.7	3.5	8.3	-	44.3	- %
	$[(LMoH_2O)_2(\mu\text{-}OH)_2](BF_4)_4$	berechnet:	22.12	16.61	4.18	9.69	-	-	- %
	$Mo_2C_{12}H_{36}N_6O_4B_4F_{16}$	gefunden :	21.9	16.0	3.9	9.5	-	-	- %
13	$[(LMoCl)_2(\mu\text{-}OH)_2]I_2$	berechnet:	23.72	17.82	3.99	10.38	8.76	31.37	- %
	$Mo_2C_{12}H_{32}N_6O_2Cl_2I_2$	gefunden :	21.5	17.6	3.8	10.3	7.8	30.5	- %
13a	$[(LMoCl)_2(\mu\text{-}OH)_2]I_2$	berechnet:	23.72	17.82	3.99	10.38	8.76	31.37	- %
	$Mo_2C_{12}H_{32}N_6O_2Cl_2I_2$	gefunden :	21.8	17.1	3.9	9.6	8.2	28.6	- %
14	$[(LMo)_2(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}SPh)_2]I_3$	berechnet:	17.99	27.03	3.88	7.88	-	35.70	6.01 %
	$Mo_2C_{24}H_{41}N_6OS_2I_3$	gefunden :	19.4	27.1	3.8	7.9	-	34.6	5.9 %
15	$[(LMoOH)_2(\mu\text{-}OH)_2]I_2$	berechnet:	24.85	18.59	4.44	10.88	-	32.87	- %
	$Mo_2C_{12}H_{34}N_6O_4I_2$	gefunden :	24.6	18.4	4.1	10.2	-	31.5	- %

(L = 1.4.7-Triazacyclononan)

(Fortsetzung Tab. 6-5)

Nr.	Verbindung		Mo	C	H	N	I/Br	S	
16	$[(LMoSCN)_2(\mu\text{-}OH)_2](SCN)_2$	berechnet:	26.78	26.82	4.50	19.55	-	17.89	%
	$Mo_2C_{16}H_{32}N_{10}O_2S_4$	gefunden :	27.4	26.8	4.5	18.8	-	16.9	%
	$[(LMoSCN)_2(\mu\text{-}OH)_2](SCN)_{1.5}I_{0.5}$	berechnet:	25.55	24.79	4.29	17.72	8.45	14.94	%
	$Mo_2C_{15.5}H_{32}N_{9.5}S_{3.5}O_2I_{0.5}$	gefunden :	25.5	24.9	4.3	18.0	5.0	15.5	%
17	$[(LMoO)_2(\mu\text{-}O)_2]I_2$	Zur Analyse dieser Verbindung s. Literaturstelle (55).							
18	$[(LMoO)_2(\mu\text{-}O)_2]I_2$	berechnet:	24.98	18.76	3.94	10.94	33.04	-	%
	$Mo_2C_{12}H_{30}N_6O_4I_2$	gefunden :	25.3	19.4	4.2	10.7	27.5	-	%
	$[(LMoO)_2(\mu\text{-}O)_2](SCN)_2 \cdot KSCN$	berechnet:	26.30	24.69	4.14	17.28	-	13.18	%
	$Mo_2C_{15}H_{30}N_9O_4S_3K$	gefunden :	25.9	24.8	4.2	17.6	-	13.3	%
-	$[LMoOBr_2]Br \cdot H_2O$	berechnet:	19.23	14.45	3.43	8.42	48.05	-	%
		gefunden :	20.0	14.4	3.0	7.6	45.9	-	%

(L = 1.4.7-Triazacyclononan)

6.5 Spektroskopischer Teil

6.5.1 Infrarot-Spektren

Die Infrarotspektren sind mit einem Infrarotspektrographen Beckman Acculab 10 im Bereich 300 - 4000 cm^{-1} aufgenommen worden. Dazu wird die zu untersuchende Substanz (6 mg) mit KBr (2 g) verrieben und diese Verreibung zu einer Tablette gepreßt, die gegen einen Referenzpreßling aus reinem KBr gemessen wird.

Tabelle 6-6 zeigt die Zuordnung der wichtigsten Absorptionsbanden[86,87]. Die Banden der Anionen sind nicht berücksichtigt, die der organischen Liganden sind nicht vollständig angegeben. Es werden die folgenden Abkürzungen benutzt :

vs = sehr stark
s = stark
m = mittel
w = schwach

Die abgezeichneten und verkleinerten Spektren der Molybdänkomplexe sind im Anschluß an Tabelle 6-6 abgebildet. Die IR-Spektren der Verbindungen (13) und (13a) sind in Kap. 4.1.2 abgebildet.

Tabelle 6-6 : IR-Daten (alle Wellenlängen in cm^{-1})

Nr.	Verbindung	ν(Mo=O)	ν(Mo=S)	ν(C=O)	ν(N-H)	ν(N-O)
1	$MoOS(ONC_5H_{10})_2$	910 vs	505 s	-	-	945 m
2	$MoS_2(ONC_5H_{10})_2$	-	495 w 515 s	-	-	955 s
3	$MoOSe(ONC_5H_{10})_2$	910 s	-	-	-	950 m
4	$MoOSe(ONEt_2)_2$	900 vs	-	-	-	940 m
5	$MoO_2(ON(CH_3)C(NHEt)O)_2$	885 vs 920 vs	-	1560 vs 1580 vs	3340 s	-
6	$MoO_2(ON(CH_3)C(NHPh)O)_2$	885 vs 920 s	-	1550 vs	3280 s	-
7	$MoO_2(ON(CH_3)C(NHtBu)O)_2$	885 s 915 s	-	1565 s	3260 m 3300 m	-

(Fortsetzung Tab. 6-6)

Nr.	Verbindung	ν(O-H)	ν(N-H)	ν(C=O)	ν(C-H)	ν(Mo-OH-Mo)
8	$MoCl_3L$	-	3200 s	-	965 m 1040 m 1095 m	-
9	$[(LMo)_2(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}CO_3)]I_2$	3380 m 3440 m	3140 s 3200 m 3240 m	1285 m 1530 s 1590 m	960 m 1040 m 1095 m	625 w
	$[(LMo)_2(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}CO_3)](BF_4)_2$	3560 m 3610 m	3170 s 3240 m 3300 s	1290 m 1530 s 1620 m	-⊛	630 w
	$[(LMo)_2(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}CO_3)](ClO_4)_2$	3540 m	3170 m 3270 s	1290 m 1530 s 1610 m	-⊛	615 m

⊛ = durch Anionenbanden überdeckt

L = 1.4.7-Triazacyclononan

(Fortsetzung Tab. 6-8)

Nr.	Verbindung	ν(O-H)	ν(N-H)	ν(C=O)	ν(C-H)	ν(Mo-OH-Mo)
10	$[(LMo)_2(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}CH_3COO)]I_3$	3400 m 3440 m	3100 s 3150 s	1400 m 1435 s	965 m 1040 m 1095 m	618 m
11	$[(LMo)_2(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}HCOO)]I_3$	-	3080 s 3220 s	1345 s 1525 s	960 m 1050 m 1100 m	630 w
12	$[(LMoH_2O)_2(\mu\text{-}OH)_2]I_4$	3400 m	3100 s 3300 m	-	960 s 1040 m 1095 m	615 w
	$[(LMoH_2O)_2(\mu\text{-}OH)_2](BF_4)_4$	3400 m 3520 m	3080 s 3200 m 3260 m	-	945 s ⊛ 1100 m	620 w

⊛ = teilweise durch Anionenbanden überdeckt

L = 1.4.7-Triazacyclononan

(Fortsetzung Tab. 6-6)

Nr.	Verbindung	ν(O-H)	ν(N-H)	ν(C-H)	ν(Mo-OH-Mo)
13	$[(LMoCl)_2(\mu\text{-}OH)_2]I_2$	3400 m	3140 m	960 s 1040 s 1095 m	610 w
13a	$[(LMoCl)_2(\mu\text{-}OH)_2]I_2$	-	3160 vs	975 s 1050 s 1100 m	620 m
14	$[(LMo)_2(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}SPh)_2]I_3$	-	3120 s 3170 s	955 s 1040 s 1090 s	605 w
15	$[(LMoOH)_2(\mu\text{-}OH)_2]I_2$	3430 m 3500 m	3070 s 3190 m	955 s 1055 m 1105 m	620 w

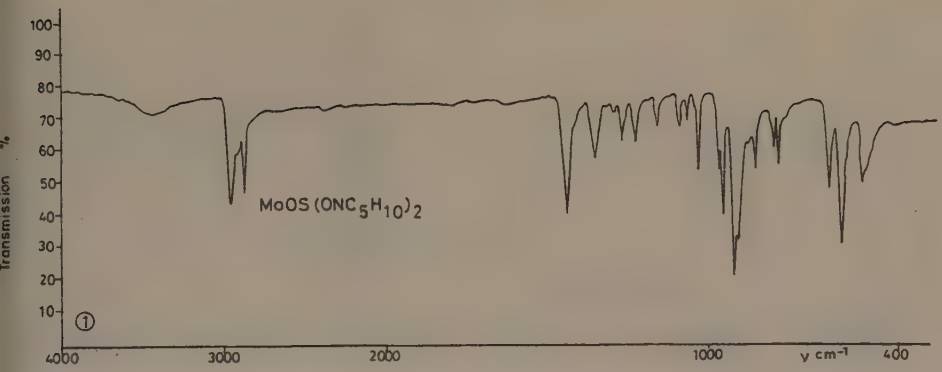
L = 1.4.7-Triazacyclononan

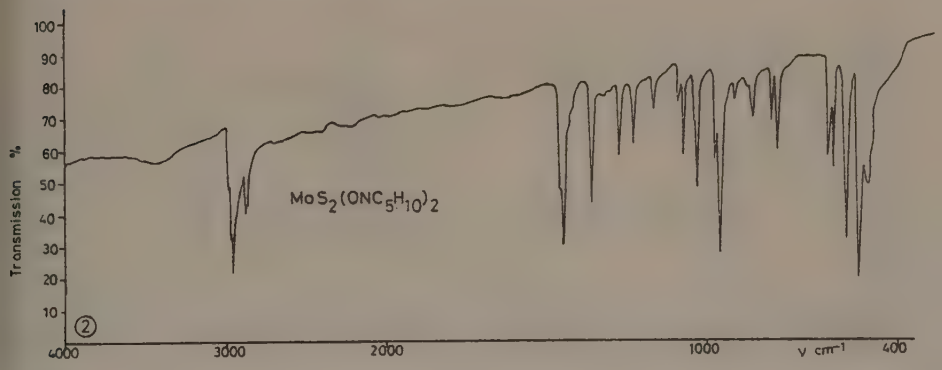
(Fortsetzung Tab. 6-6)

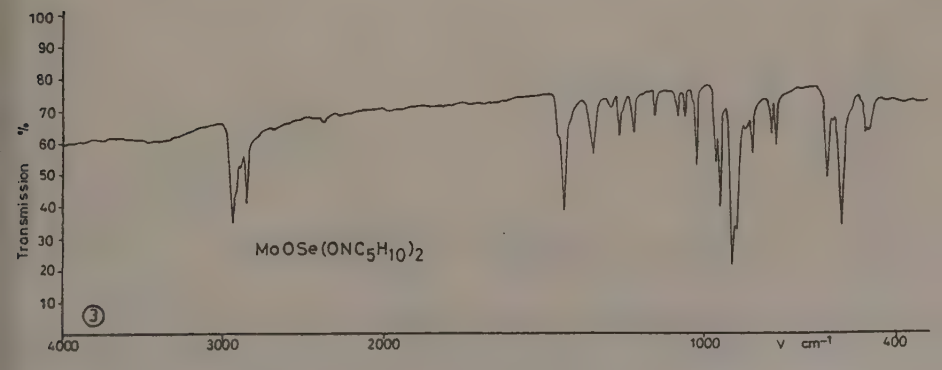
Nr.	Verbindung	ν(N-H)	ν(C≡N)	ν(C-H)	ν(Mo=O)	ν(Mo-O-Mo)	ν(Mo-OH-Mo)
16	$[(LMoSCN)_2(\mu\text{-}OH)_2](SCN)_2$	3070 s 3240 m	2010 vs	960 m 1055 m 1100 m	-	-	610 w
17	$[(LMoO)_2(\mu\text{-}O)_2]I_2$	3000 s 3100 s 3240 m	-	955 s 1045 m 1100 m	900 s	715 m	-
18	$[(LMoO)_2(\mu\text{-}O)_2]I_2$	3080 s 3210 m	-	1045 m ⊗ 1100 m	945 s	730 m	-
	$[(LMoO)_2(\mu\text{-}O)_2](SCN)_2 \cdot KSCN$	3070 s 3200 m	2015 s	1045 m ⊗ 1095 m	945 s	725 m	-

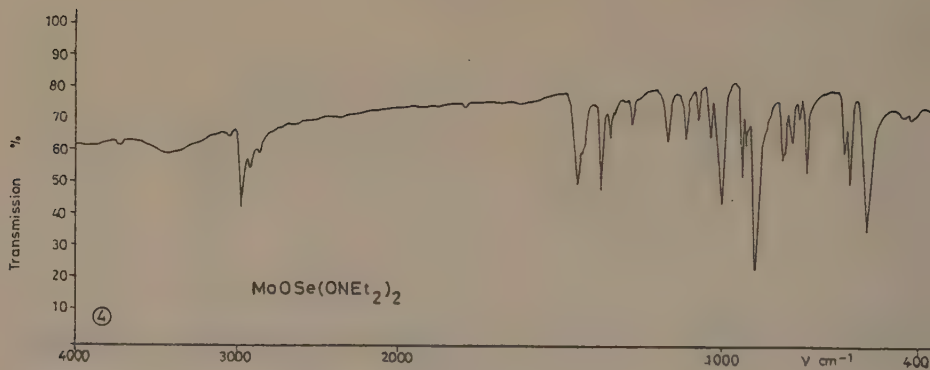
⊗ = teilweise durch die Mo=O Valenzschwingung überdeckt

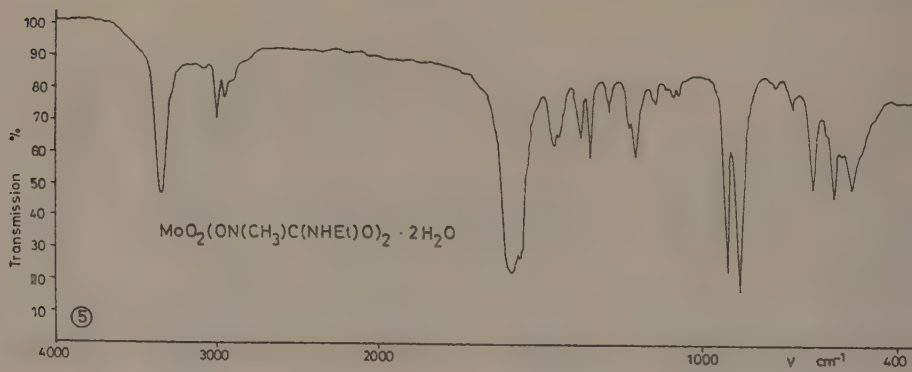
L = 1.4.7-Triazacyclononan

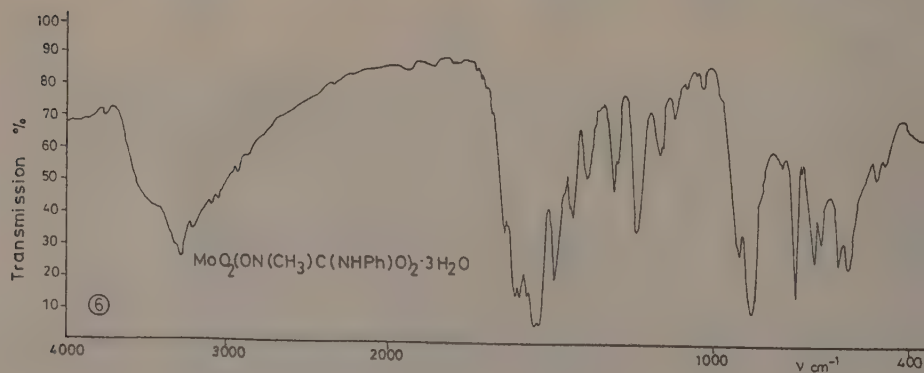

Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
MoOS(ONC5H10)2
①
4000
3000
2000
1000
ν cm-1
400

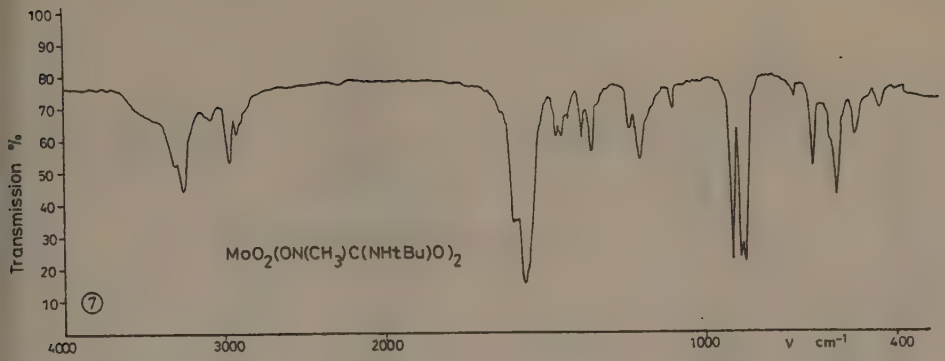

Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
MoS2(ONC5H10)2
②
4000
3000
2000
1000
ν cm-1
400

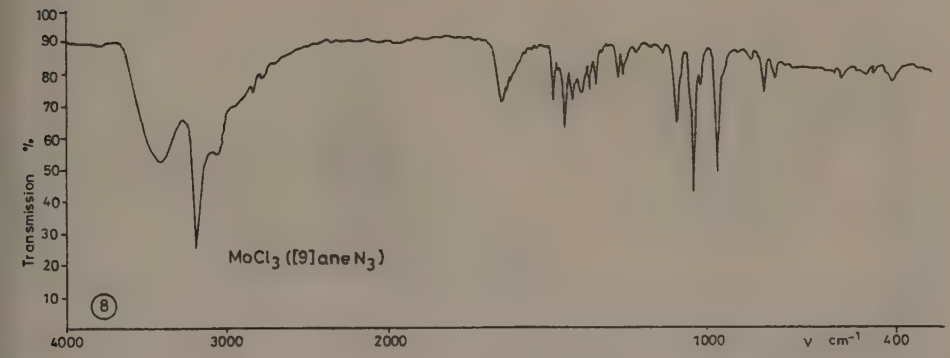

Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
MoOSe(ONC5H10)2
③
4000
3000
2000
1000
ν cm-1
400

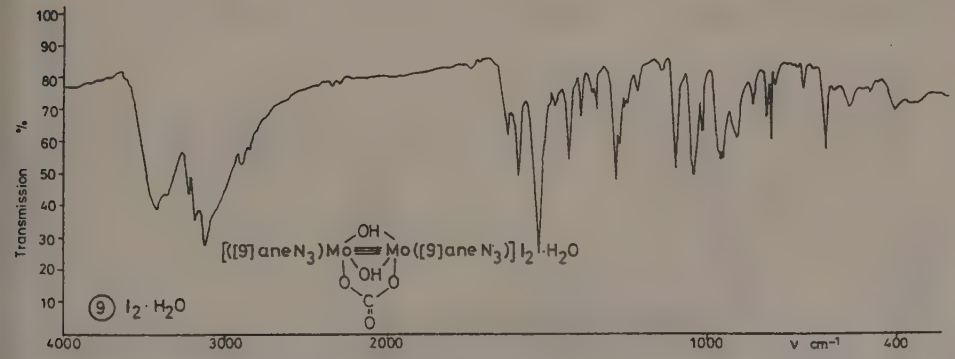

Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
MoOSe(ONEt2)2
④
4000
3000
2000
1000
ν cm-1
400

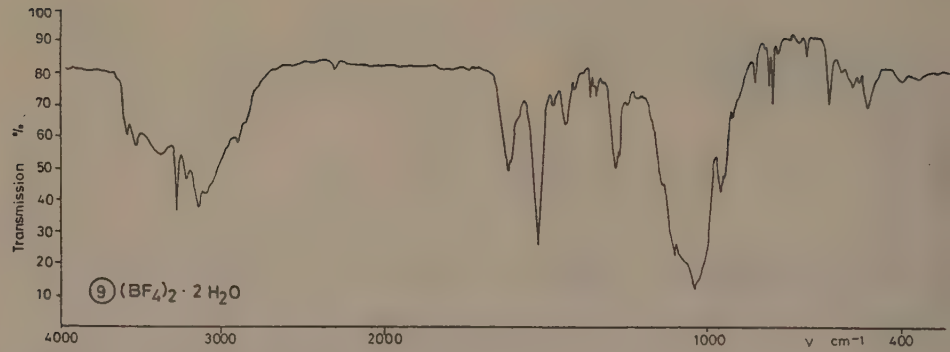

Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
MoO2(ON(CH3)C(NHEt)O)2 · 2H2O
⑤
4000
3000
2000
1000
ν cm-1
400

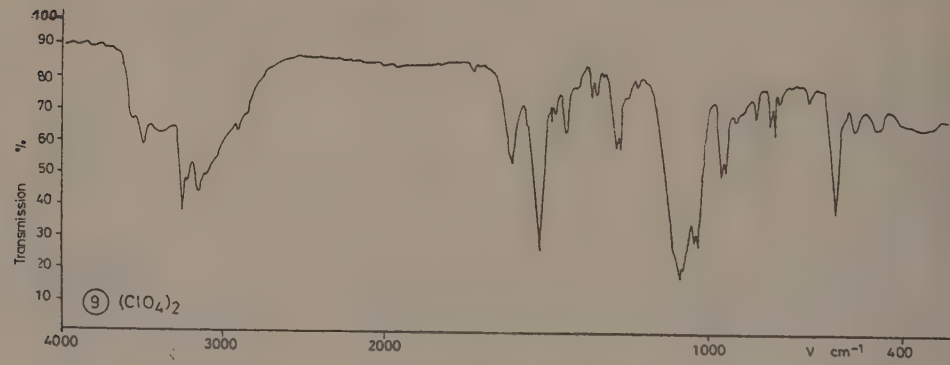

Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
MoO2(ON(CH3)C(NHPh)O)2·3H2O
⑥
4000
3000
2000
1000
ν cm-1
400

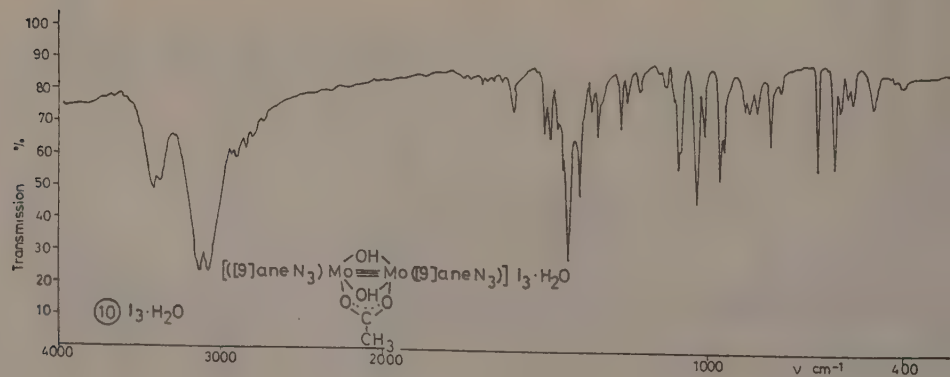

Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
$MoO_2(ON(CH_3)C(NHtBu)O)_2$
⑦
4000
3000
2000
1000
ν cm⁻¹
400

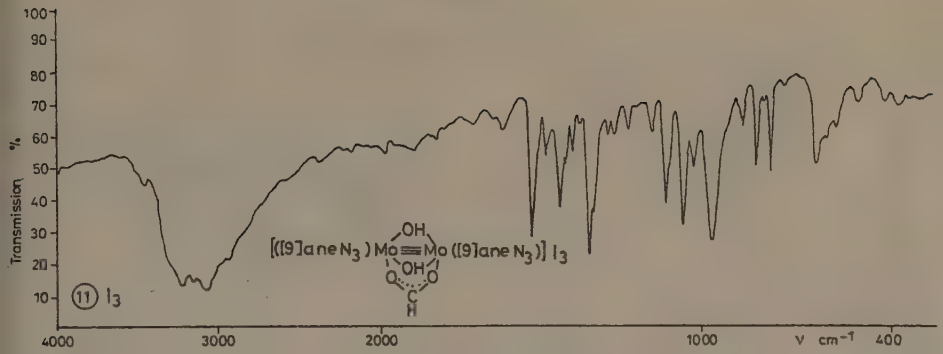

Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
$MoCl_3$ ([9]ane N_3)
⑧
4000
3000
2000
1000
ν cm⁻¹
400

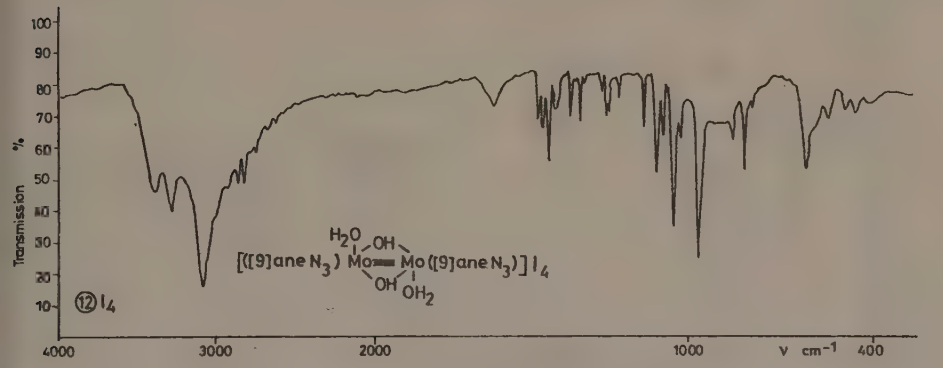

Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
[([9]ane N_3)Mo
OH
Mo([9]ane N_3)] $I_2 \cdot H_2O$
OH
O
O
C
O
⑨ $I_2 \cdot H_2O$
4000
3000
2000
1000
ν cm⁻¹
400

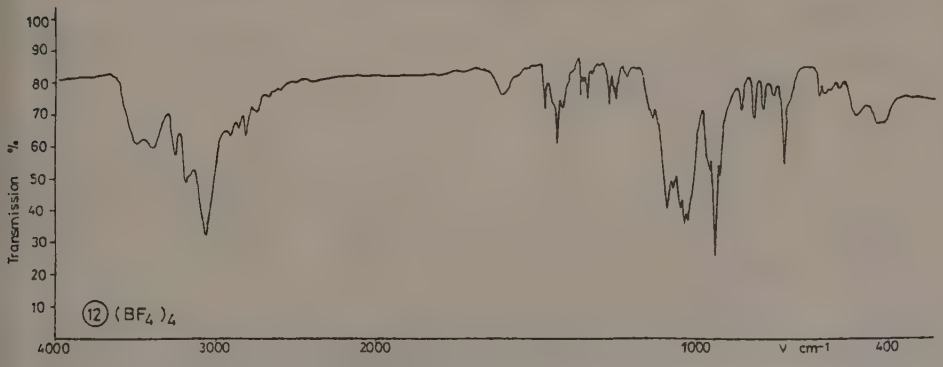

Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
⑨ $(BF_4)_2 \cdot 2\,H_2O$
4000
3000
2000
1000
ν cm⁻¹
400


Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
⑨ $(ClO_4)_2$
4000
3000
2000
1000
ν cm⁻¹
400

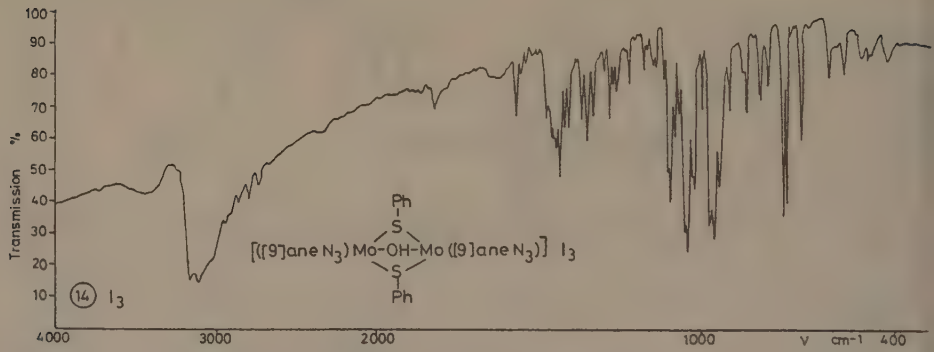

Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
[([9]ane N_3) Mo≡Mo([9]ane N_3)] $I_3 \cdot H_2O$
⑩ $I_3 \cdot H_2O$
OH
OH
O
O
C
CH_3
4000
3000
2000
1000
ν cm⁻¹
400

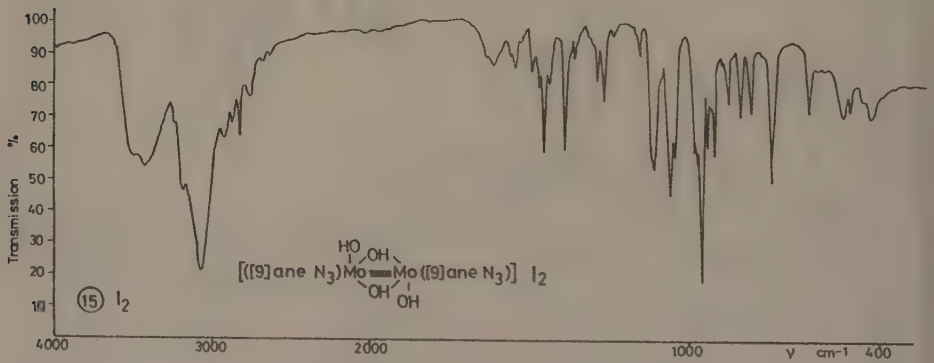

Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
4000
3000
2000
1000
ν cm⁻¹
400
[([9]ane N3) Mo≡Mo ([9]ane N3)] I3
(11) I3

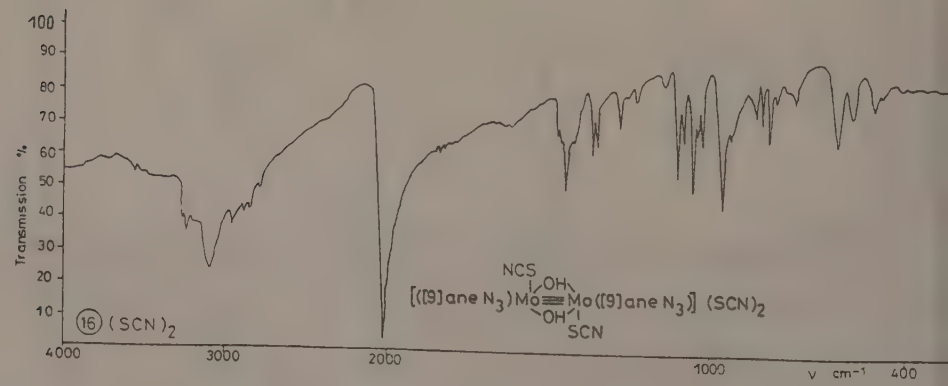

Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
4000
3000
2000
1000
ν cm⁻¹
400
[([9]ane N3) Mo≡Mo ([9]ane N3)] I4
(12) I4

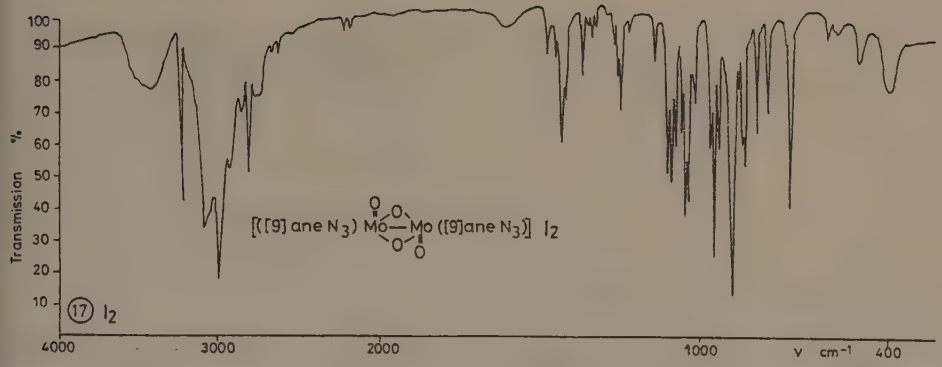

Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
4000
3000
2000
1000
ν cm⁻¹
400
(12) (BF4)4

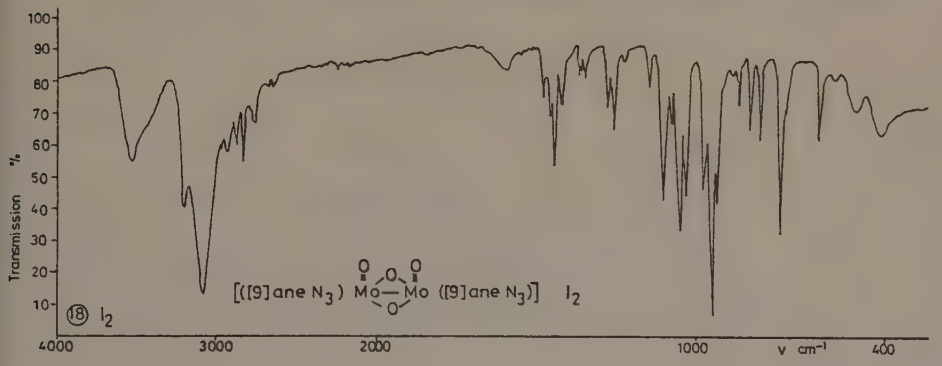
Die IR-Spektren der Verbindungen (13) und (13a) sind in Kap. 4.1.2 abgebildet .

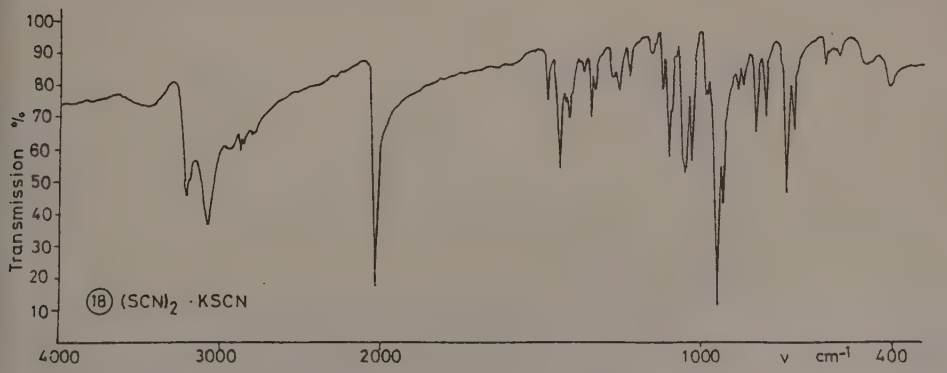


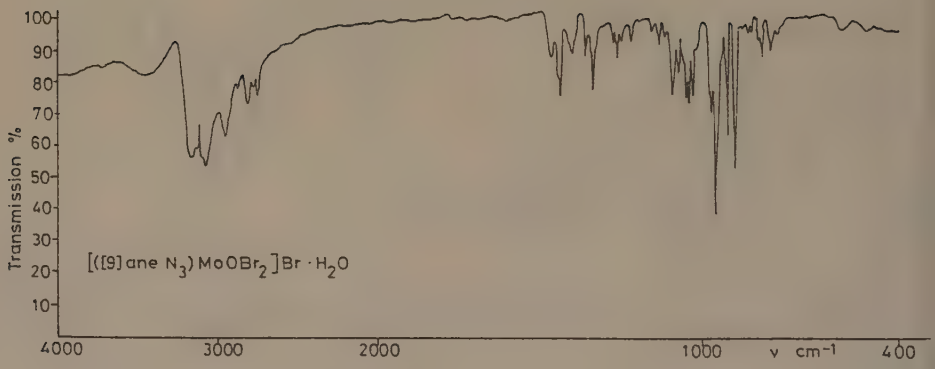





Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
[([9]ane N3) Mo—Mo ([9]ane N3)] I2
(17) I2
4000
3000
2000
1000
ν cm-1
400


Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
[([9]ane N3) Mo—Mo ([9]ane N3)] I2
(18) I2
4000
3000
2000
1000
ν cm-1
400


Transmission %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
(18) (SCN)2 · KSCN
4000
3000
2000
1000
ν cm-1
400


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Transmission %
[([9]ane N3)MoOBr2]Br · H2O
4000
3000
2000
1000
ν cm-1
400

6.5.2 Elektonenanregungsspektren

Die Lichtabsorptionsspektren der gut löslichen Molybdänkomplexe sind mit einem Spektralphotometer Unicam SP 8-100 im Bereich 250 - 800 nm aufgenommen worden . Dazu wurden Quarzküvetten der Schichtdicke 1 cm oder 4 cm benutzt .

Bei luftempfindlichen Substanzen wurden die Lösungsmittel und die Küvetten mindestens 15 min mit Argon durchspült . Vorratsgefäße und Küvetten wurden nach dem Durchspülen mit Septumkappen verschlossen, die zusätzlich mit Klebstoff abgedichtet wurden (vgl. Kap. 6.2.1) .

Die UV / VIS - Daten der gemessenen Verbindungen sind in Tabelle 6-7 zusammengefaßt . Die Spektren der Verbindungen (1) bis (3) sind in Kap. 2.1 abgebildet ; die übrigen Lichtabsorptionsspektren sind im Anschluß an Tabelle 6-7 wiedergegeben . Sie sind dazu abgezeichnet und verkleinert worden .

Tabelle 6-7 : UV / VIS - Daten

Nr.	Verbindung	Lösungs-mittel	λ_{max} / nm (ϵ / M^{-1} cm^{-1})				
1	$MoOS(ONC_5H_{10})_2$	CH_2Cl_2		413(500)	325(sh)	268(1400)	
2	$MoS_2(ONC_5H_{10})_2$	CH_2Cl_2	512(1000)	399(500)	329(3800)	265(5600)	232(8800)
3	$MoOSe(ONC_5H_{10})_2$	CH_2Cl_2	457(2000)		310(4100)		
4	$MoOSe(ONEt_2)_2$	CH_2Cl_2	459(2000)		308(3900)		
9	$[(LMo)_2(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}CO_3)]^{2+}$	H_2O	735(sh)	630(71)	450(sh)	366(1150)	
10	$[(LMo)_2(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}CH_3COO)]^{3+}$	H_2O	754(55)	626(69)		375(1250)	
11	$[(LMo)_2(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}HCOO)]^{3+}$	H_2O	755(57)	626(76)		377(1240)	280(sh)

sh = Schulter

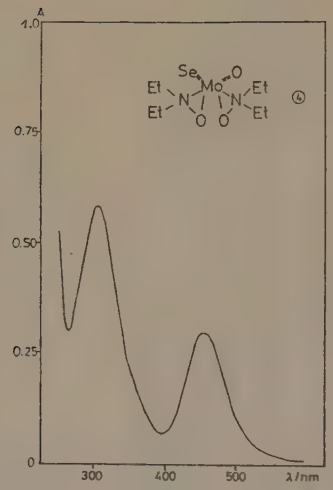
L = 1.4.7-Triazacyclononan

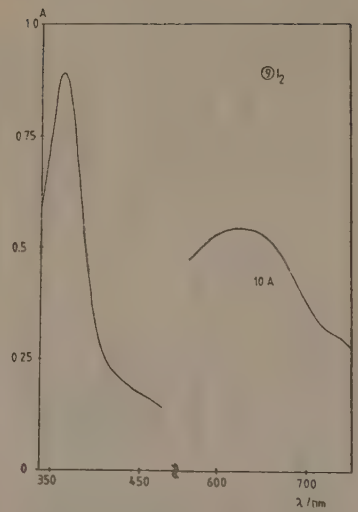
(Fortsetzung Tab. 6-7)

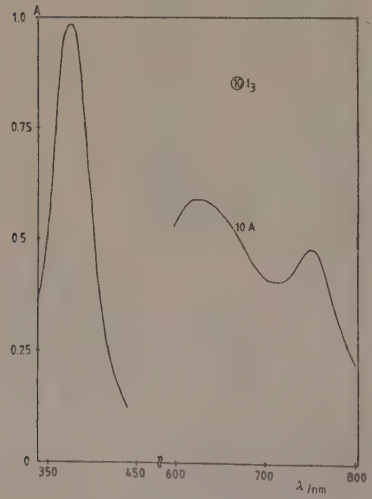
Nr.	Verbindung	Lösungs-mittel	λ_{max} / nm (ϵ / M^{-1} cm^{-1})			
12	$[(LMoH_2O)_2(\mu\text{-}OH)_2]^{4+}$	H_2O	715(sh)	643(150)	490(sh)	379(1400)
13	$[(LMoCl)_2(\mu\text{-}OH)_2]^{2+}$	H_2O	765(115)	650(164)	430(sh)	384(1160)
13a	$[(LMoCl)_2(\mu\text{-}OH)_2]^{2+}$	H_2O	710(sh)	640(134)		377(1760)
14	$[(LMo)_2(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}SPh)_2]^{3+}$	H_2O	720(450)	503(1860)	420(sh)	
16	$[(LMoSCN)_2(\mu\text{-}OH)_2]^{2+}$	H_2O	760(sh)	677(150)		403(1300)
17	$[(LMoO)_2(\mu\text{-}O)_2]^{2+}$	H_2O		527(380)	315(3580)	250(7970)
18	$[(LMoO)_2(\mu\text{-}O)_2]^{2+}$	H_2O			378(455)	287(8420)

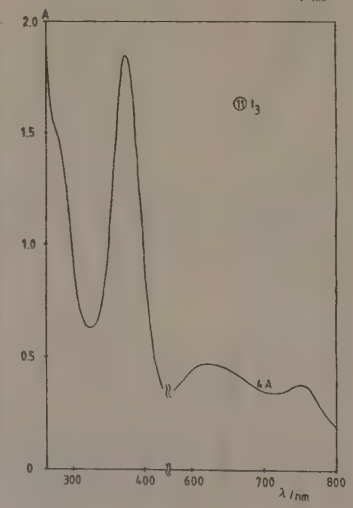
sh = Schulter

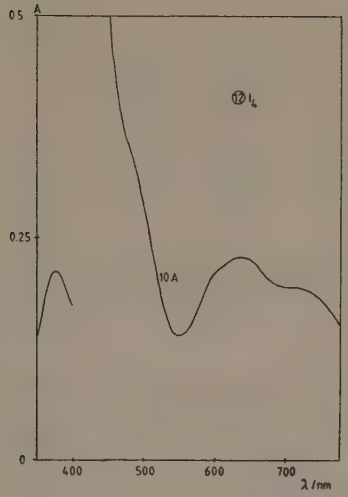
L = 1.4.7-Triazacyclononan

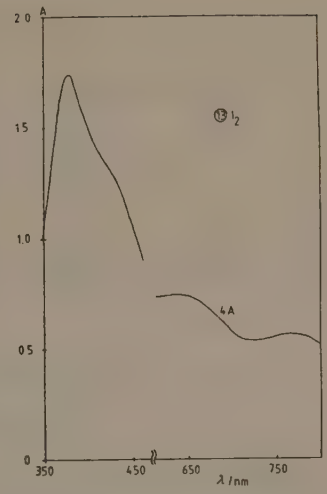

A
1.0
0.75
0.50
0.25
0
300
400
500
λ/nm
Se
Mo
O
Et
N
④

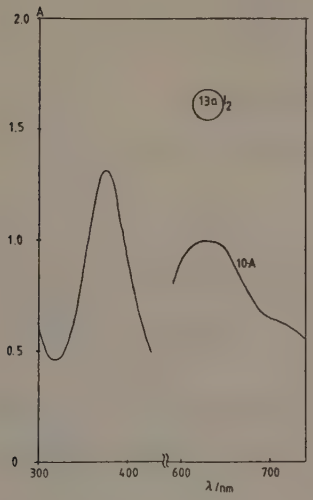

A
1.0
0.75
0.5
0.25
0
350
450
600
700
λ/nm
⑨ I_2
10 A

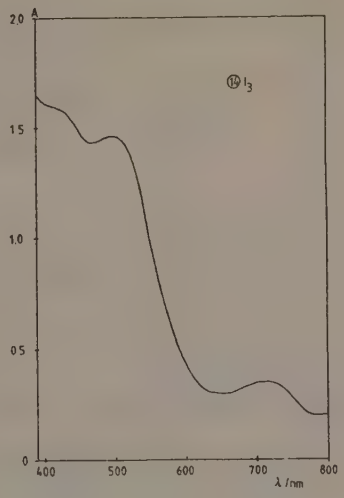

A
1.0
0.75
0.5
0.25
0
350
450
600
700
800
λ/nm
⑩ I_3
10 A

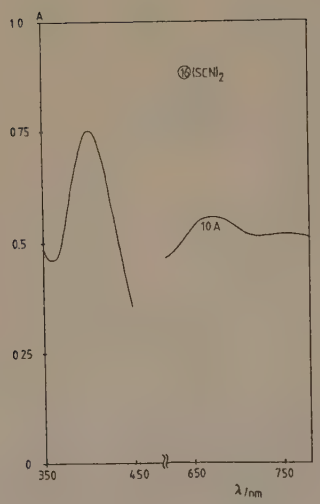

A
2.0
1.5
1.0
0.5
0
300
400
600
700
800
λ/nm
⑪ I_3
4 A

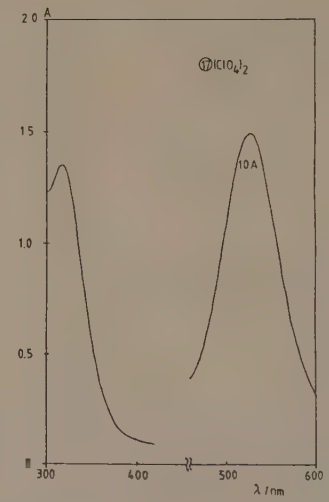

A
0.5
0.25
0
400
500
600
700
λ /nm
⑫ I_4
10 A

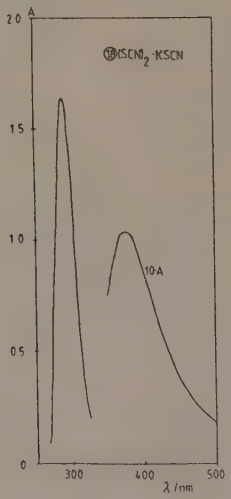

A
2.0
1.5
1.0
0.5
0
350
450
650
750
λ /nm
⑬ I_2
4 A


A
2.0
1.5
1.0
0.5
0
300
400
600
700
λ /nm
13a I_2
10 A


A
2.0
1.5
1.0
0.5
0
400
500
600
700
800
λ /nm
⑭ I_3


A
1.0
0.75
0.5
0.25
0
Ⓚ[SCN]2
10 A
350
450
650
750
λ /nm


A
2.0
1.5
1.0
0.5
Ⓣ[ClO4]2
10 A
300
400
500
600
λ /nm


A
2.0
1.5
1.0
0.5
0
Ⓡ[SCN]2·KSCN
10 A
300
400
500
λ /nm

7. Zusammenfassung

In Bis-hydroxylamido(1-)-dioxo-molybdän(VI)-Komplexen können die terminalen Oxoliganden mit H_2S sukzessive gegen Schwefel ausgetauscht werden .

$$MoO_2(ONRR')_2 \xrightarrow[-H_2O]{+H_2S} MoOS(ONRR')_2 \xrightarrow[-H_2O]{+H_2S} MoS_2(ONRR')_2$$

Auch der Austausch eines Oxoliganden gegen Selen mit H_2Se ist gelungen . Die Verbindungen

$MoOS(ONC_5H_{10})_2$,

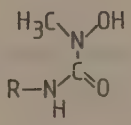
$MoS_2(ONC_5H_{10})_2$,

$MoOSe(ONC_5H_{10})_2$

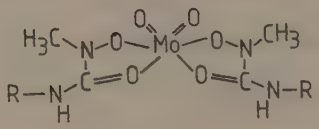
und $MoOSe(ONEt_2)_2$

sind dargestellt worden . Mehrere Dioxo-, Oxosulfido-, Disulfido- und Oxoselenido-Komplexe dieses Typs sind ^{95}Mo-NMR-spektroskopisch untersucht worden . $MoS_2(ONC_5H_{10})_2$ konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse einwandfrei als Molybdän(VI)-Komplex mit zwei terminalen Sulfidoliganden identifiziert werden .

N-Methylhydroxylamin reagiert mit Elektrophilen unter Bildung neuer zweizähniger Liganden . Die Reaktionsprodukte mit Thiocyanat, Schwefelkohlenstoff und Alkylnitrilen waren bekannt[2,5,11,12] . Durch Reaktion mit Alkylisocyanaten entstehen N-Methyl-,N-hydroxy-, N'-alkyl-harnstoff-Liganden



deren Monoanionen Molybdän(VI)-dioxokomplexe des Typs



bilden . Die Komplexe mit R = Et, Ph, tBu konnten dargestellt werden . Am Beispiel des Liganden N-Methyl-, N-hydroxy-,N'-tert.Butyl-harnstoff konnte bewiesen werden, daß der Ligand in Lösung gebildet wird und erst anschließend an das Molybdänzentrum koordiniert . Eine Bildung des Liganden während der Koordination an das Molybdänzentrum konnte ausgeschlossen werden .

Der Ligand 1.4.7-Triazacyclononan reagiert mit $(NH_4)_2[\overset{+3}{Mo}Cl_5H_2O]$ zum paramagnetischen monomeren Neutralkomplex

$$MoCl_3([9]aneN_3) \quad . \quad (8)$$

Die von dieser Verbindung ausgehende Chemie des Molybdän(III) mit komplexgebundenem 1.4.7-Triazacyclononan ist in Abbildung 7-1 skizziert . Die Hydrolyse von (8) in carbonat- bzw. acetathaltiger wäßriger Lösung führt zu den diamagnetischen Dimeren (9) bzw. (10) (vgl. Abb. 7-1) . Durch Behandlung mit Säuren kann die Carbonatbrücke in (9) zerstört werden . Verwendet man dabei Ameisensäure, so entsteht Kation (11) . Methansulfonsäure führt zu (12) . Salzsäure erbringt Komplex (13) . Die Behandlung von (12) mit Thiophenol ergibt (14) . Reaktion von (12) mit der Base N,N-Dimethylhydrazin führt zum Kation (15) . Durch Substitution der terminalen Wasserliganden in (12) durch Thiocyanat entsteht (16) .

Mit Ausnahme von Kation (14) sind alle dimeren Molybdän(III)-1.4.7-Triazacyclononan-Komplexe diamagnetisch . Für diese diamagnetischen Komplexe wird eine Mo≡Mo Dreifachbindung nach dem Modell einer $\sigma^2\pi^2\delta^2$-Bindung vorgeschlagen . Damit gehorchen diese Komplexe der 18-Elektronen-Regel .

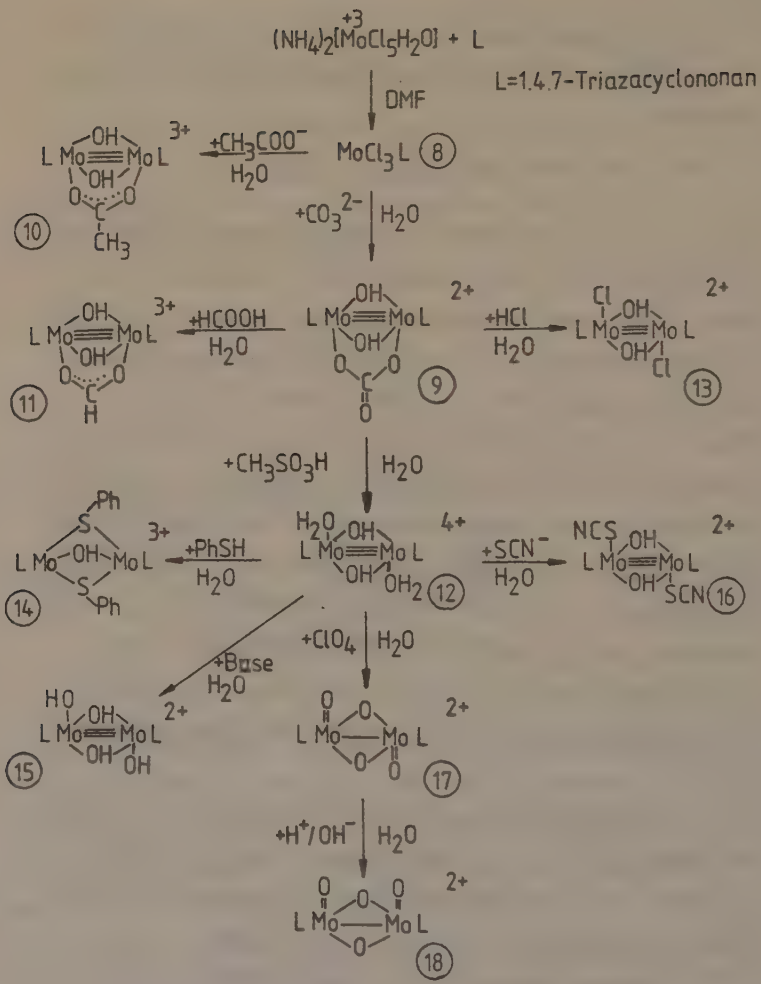
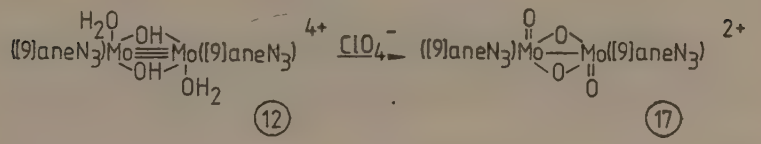


Abb. 7-1 : Übersicht über die dargestellten Molybdän-1.4.7-Triazacyclononan-Komplexe

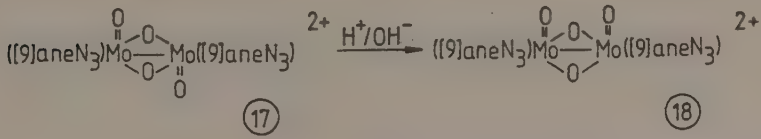
(12) wird durch Perchlorat quantitativ zum Molybdän(V)-Dimer (17) oxidiert .



(12) (17)

Diese Reaktion ist die erste bekannte Oxidation von Molybdän(III) durch Perchlorat ; sie wurde reaktionskinetisch untersucht . Es wird vermutet, daß die assoziative Substitution von ClO_4^- an das Molybdän(III)-Zentrum in (12) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidation ist . Zum Vergleich mit der Oxidation ist auch die Substitution von (12) mit Chlorid reaktionskinetisch untersucht worden . Wahrscheinlich läuft die Substitution nach einem I_a-Mechanismus ab .

(17) ist der erste bekannte dimere Molybdän(V)-Komplex mit der Struktureinheit $Mo_2O_4^{2+}$, bei dem die terminalen Oxoliganden zueinander trans-ständig angeordnet sind . (17) isomerisiert sowohl säure- als auch basekatalysiert zum thermodynamisch stabileren cis-Isomer (18) .



(17) (18)

Die säure- und die basekatalysierte Isomerisierung sind reaktionskinetisch untersucht worden .

(17) und (18) sind diamagnetisch . Für beide Dimere wird eine Mo-Mo Einfachbindung formuliert ; beide Komplexkationen gehorchen damit der 18-Elektronen-Regel .

8. Literaturverzeichnis

(1) L.S.Liebeskind, K.B.Sharpless, R.D.Wilson, J.A.Ibers J.Amer.Chem.Soc. 100, 7061 (1978)

(2) K.Wieghardt, E.Hofer, W.Holzbach, B.Nuber, J.Weiss Inorganic Chem. 19, 2927 (1980)

(3) K.Wieghardt, W.Holzbach, J.Weiss, B.Nuber, B.Prikner Angew. Chem. 91, 582 (1979)

(4) K.Wieghardt, W.Holzbach, B.Nuber, J.Weiss Chem. Ber. 113, 629 (1980)

(5) W.Holzbach Dissertation, TU Hannover 1981

(6) K.Wieghardt, E.Hofer, W.Holzbach Angew. Chem. 93, 303 (1981)

(7) R.J.P.Williams Vortrag bei der International Conference on Chromium, Molybdenum, and Tungsten Chemistry, Brighton, Sussex, Juli 1983

(8) J.L.Johnson, K.V.Rajagopalan Proc.National Acad.Science 79, 6856 (1982)

(9) A.J.Thomson Nachr.Chem.Tech.Lab. 31, 647 (1983)

(10) S.P.Cramer, R.Wahl, K.V. Rajagopalan J.Amer.Chem.Soc. 103, 7721 (1981)

(11) W.Holzbach, K.Wieghardt, J.Weiss Z. Naturforschung 36 B, 289 (1981)

(12) K.Wieghardt, W.Holzbach, E.Hofer, J.Weiss Chem. Ber. 114, 2700 (1981)

(13) D.Lawton, R.Mason
J. Amer. Chem. Soc. 87, 921 (1965)

(14) F.A.Cotton, I.V.Brencic
Inorganic Chem. 8, 7 (1969)

(15) D.C.Bradley, M.H.Chisholm
J. Chem. Soc. A 1971, 1511

(16) M.Chisholm, F.A.Cotton, B.A.Frenz, L.Shive
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1974, 480

(17) M.H.Chisholm, F.A.Cotton, B.A.Frenz, W.W.Reichert, L.W.Shive, B.R.Stults J. Amer. Chem. Soc. 98, 4469 (1976)

(18) M.H.Chisholm, W.Reichert
J. Amer. Chem. Soc. 96, 1249 (1974)

(19) M.H.Chisholm, F.A.Cotton, C.A.Murillo, W.W.Reichert
Inorganic Chem. 16, 1801 (1977)

(20) M.H.Chisholm, W.W.Reichert, F.A.Cotton, C.A.Murillo
J. Amer. Chem. Soc. 99, 1652 (1972)

(21) M.H.Chisholm, C.C.Kirkpatrick, J.C.Huffmann
Inorganic Chem. 20, 871 (1981)

(22) M.H.Chisholm, F.A.Cotton, M.W.Extine, W.W.Reichert
Inorganic Chem. 17, 2944 (1978)

(23) F.A.Cotton, R.A.Walton Multiple Bonds between Metal Atoms, J.Wiley 1982

(24) F.A.Cotton, F.M.Morehouse
Inorganic Chem. 4, 1377 (1965)

(25) K.J.Moynihan, P.M.Boorman, J.M.Ball, V.D.Patel, K.A.Kerr Acta Cryst. B 38, 2258 (1982)

(26) K.Wieghardt, M.Hahn, J.Weiss, W.Swiridoff Z. anorg. allg. Chem. 492, 164 (1982)

(27) A.G.Wedd Vortrag bei der International Conference on Chromium, Molybdenum, and Tungsten Chemistry, Brighton, Sussex, Juli 1983

(28) A.Müller, E.Diemann, R.Jostes, H.Bögge Angew. Chem. 93, 957 (1981)

(29) A.Müller, W.Nolte, W.Krebs Inorganic Chem. 19, 2835 (1980)

(30) S.Bristow, D.Collison, C.D.Garner J. Chem. Soc. Dalton Transactions, im Druck

(31) S.F.Gheller, T.W.Hambley, M.R.Snow, A.G.Wedd et al. Australian J. Chem. 35, 2183 (1982)

(32) S.Bristow, C.D.Garner Inorganica Chim. Acta 76, L 261 (1983)

(33) M.Minelli, J.H.Enemark, K.Wieghardt, M.Hahn Inorganic Chem., im Druck

(34) O.Lutz, A.Nolle, P.Kroneck Z. Naturforschung 35 A, 226 (1980)

(35) S.F.Gheller, M.J.O'Connor, A.G.Wedd, M.R.Snow et al. Inorganica Chim. Acta 54, L 131 (1981)

(36) E.Beckmann Annalen Chem. 365, 204 (1909)

(37) H.Koyama, T.Yashino Bull. Chem. Soc. Japan 45, 481 (1972)

(38) W.Schmidt Dissertation, TU Hannover 1979

(39) Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie , Hrsg. G.Brauer, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, Band III, Seite 1541

(40) F.A.Cotton, G.Wilkinson Advanced Inorganic Chemistry, 4th ed., J.Wiley 1980, Seite 867

(41) J.Colin, B.Chevrier, A.DeCian, R.Weiss Angew. Chem. 95, 252 (1983)

(42) J.V.Brencic, I.Leban Acta Cryst. B 38, 1292 (1982)

(43) M.Millar, S.Lincoln, S.A.Koch J. Amer. Chem. Soc. 104, 288 (1982)

(44) K.Wieghardt, W.Schmidt, H.Endres, C.R.Wolfe Chem. Ber. 112, 2837 (1979)

(45) K.Wieghardt, W.Schmidt, R.van Eldik, B.Nuber, J.Weiss Inorganic Chem. 19, 2922 (1980)

(46) K.Wieghardt, M.Hahn, W.Swiridoff, J.Weiss Inorganic Chem., im Druck

(47) A.G.Sykes, G.G.Kneale, A.J.Geddes, Y.Sasaki, T.Shibahara J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1975, 356

(48) T.Shibahara, A.G.Sykes J. Chem. Soc. Dalton Transactions 1978, 95

(49) G.G.Kneale, A.J.Geddes Acta Cryst. B 31, 1233 (1975)

(50) R.B.King J. Amer. Chem. Soc. 85, 1587 (1963)

(51) N.G.Connelly, L.F.Dahl J.Amer. Chem. Soc. 92, 7470 (1970)

(52) K.Wieghardt, M.Hahn, W.Swiridoff, J.Weiss
Angew. Chem. 95, 499 (1983)

(53) H.Kobayashi, I.Tsujikawa, T.Shibahara, N.Uryû
Bull.Chem. Soc.Japan 56, 108 (1983)

(54) A.Koyima, S.Ooi, Y.Sasaki, K.Suzuki, K.Saito,
H.Kuroya Bull. Chem. Soc. Japan 54, 2457 (1981)

(55) F.Danowski Diplomarbeit, Universität Bochum 1982

(56) J.Cragel, V.B.Pett, M.D.Glick, R.E.de Simone
Inorganic Chem. 17, 2885 (1978)

(57) A.Bino, F.A.Cotton, Z.Dori
J. Amer. Chem. Soc. 100, 5252 (1978)

(58) M.R.Churchill, F.J.Rotella
Inorganic Chem. 17, 668 (1978)

(59) A.Müller, R.Jostes, F.A.Cotton
Angew. Chem. 92, 921 (1980)

(60) A.Müller, A.Ruck, M.Dartmann, U.Reinsch-Vogell
Angew. Chem. 93, 493 (1981)

(61) G.Bunzey, J.H.Enemark
Inorganic Chem. 17, 682 (1978)

(62) T.Shibahara, A.G.Sykes
J. Chem. Soc. Dalton Transactions 1978, 100

(63) K.Wieghardt, P.Chaudhuri
Inorganic Chem., im Druck

(64) F.A.Cotton, G.Wilkinson Advanced Inorganic
Chemistry, 4th ed., J.Wiley 1980, Seite 862

(65) K.Wieghardt, W.Schmidt, B.Nuber, J.Weiss
Chem. Ber. 112, 2220 (1979)

(66) K.Wieghardt, W.Holzbach, J.Weiss
Inorganic Chem. 20, 3436 (1981)

(67) S.Shaik, R.Hoffmann, C.R.Fisel, H.Summerville
J. Amer. Chem. Soc. 102, 4555 (1980)

(68) F.A.Cotton, G.Wilkinson Advanced Inorganic Chemistry, 4th ed., J.Wiley 1980, Seite 874

(69) H.B.Bürgi, G.Anderegg, P.Bläuenstein
Inorganic Chem. 20, 3829 (1981)

(70) Y.Sasaki, A.G.Sykes
J. Chem. Soc. Dalton Transactions 1975, 1048

(71) M.L.Tobe Reaktionsmechanismen der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie 1976

(72) F.Seel Grundlagen der analytischen Chemie, 5. Auflage 1973, Verlag Chemie

(73) H.Taube Observations on Atom-Transfer-Reactions, aus : Mechanistic Aspects of Inorganic Reactions, Ed. D.B.Rorabacher, J.F.Endicott, Amer. Chem. Soc. (Symposium 198), 1982

(74) G.M.Barrow, Physikalische Chemie, Teil II, Bohmann-Verlag 1974, Seite 100

(75) R.G.Wilkins, The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes, Allyn & Bacon, 1974

(76) Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Hrsg. G.Brauer, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, Band I, Seite 412

(77) Das Rechnerprogramm wurde erstellt von H.M.Huck, Universität Hannover 1980 .

(78) K.J.Laidler Chemical Kinetics, 2nd ed., McGraw-Hill 1965, Seite 89

(79) Zeichnung wiedergegeben mit der frdl. Erlaubnis von B.Menke, Ruhr-Universität Bochum

(80) A.Weiss, H.Witte Magnetochemie, Vlg. Chemie 1973

(81) Das Rechnerprogramm wurde erstellt von K.Volckmar, Ruhr-Universität Bochum 1983 .

(82) H.Biltz, W.Biltz Ausführung quantitativer Analysen, Hirzel Verlag, 9.Aufl. 1965, Seite 102

(83) W.Prodinger Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse, F.Enke Verlag, 3.Auflage 1954, Seiten 16,114

(84) G.Jander, K.F.Jahr, H.Knoll Maßanalyse, Verlag de Gruyter 1973, Seite 300 ff.

(85) G.Jander, K.F.Jahr, H.Knoll ibid. Seite 316

(86) H.Siebert Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag 1966

(87) D.H.Williams, I.Fleming Spektroskopische Methoden zu Strukturaufklärung, Thieme Verlag Stuttgart 1971

Manfred Hahn

Lebenslauf

25. Dez. 1954	geboren in Bremen
Ostern 1961	eingeschult in die Grundschule in Bremen
Dez. 1966	übergetreten in das Gymnasium am Waller Ring in Bremen
22. Mai 1973	Abitur am Gymnasium am Waller Ring in Bremen
1. Juli 1973 - 30. Juni 1975	Wehrdienst bei der Bundeswehr
Okt. 1975	Beginn des Chemiestudiums an der Technischen Universität Hannover
Okt. 1977	Diplom-Vorprüfung
Juli 1980	mündliche Diplom-Hauptprüfung
Juli 1980 - Feb. 1981	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. K. Wieghardt am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Hannover
seit Apr. 1981	Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. K. Wieghardt an der Ruhr-Universität Bochum ; gleichzeitig Tätigkeit als wiss. Mitarbeiter
26. Nov. 1982	Heirat mit Dipl.-Biochem. Sabine Brosius

D. GRÄBNER
Dissertations- u. Offsetdruckerei
Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon 09545 / 8791